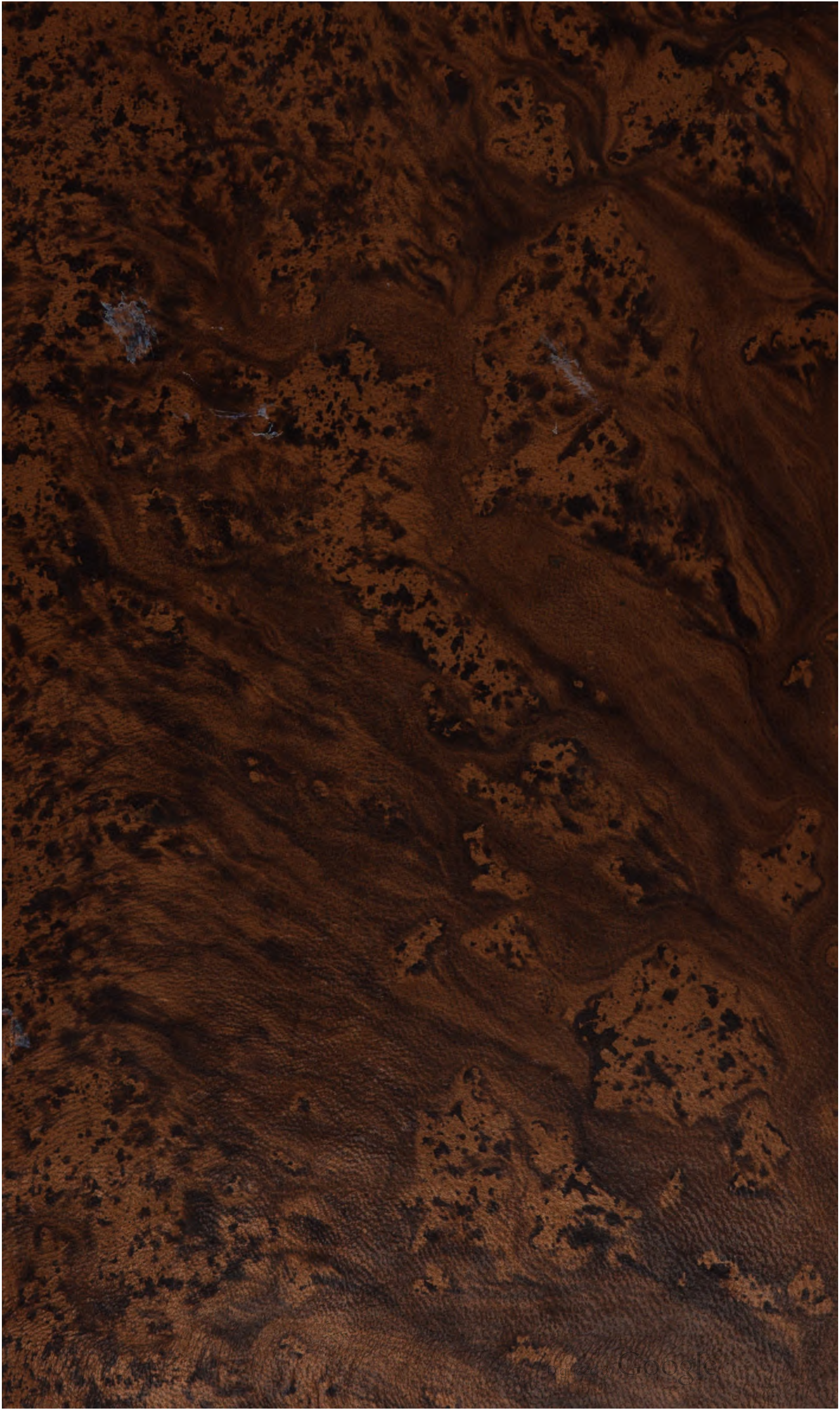
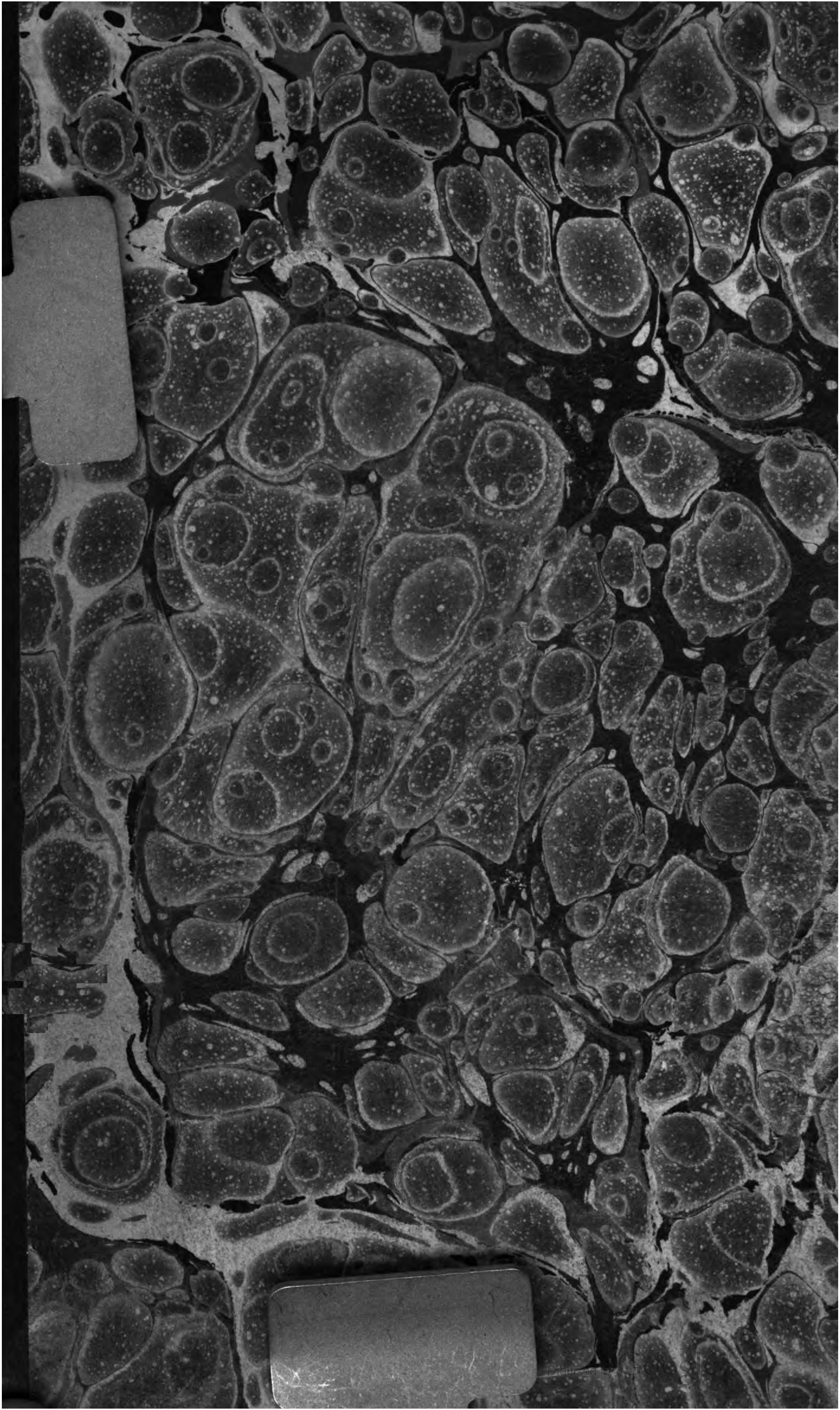
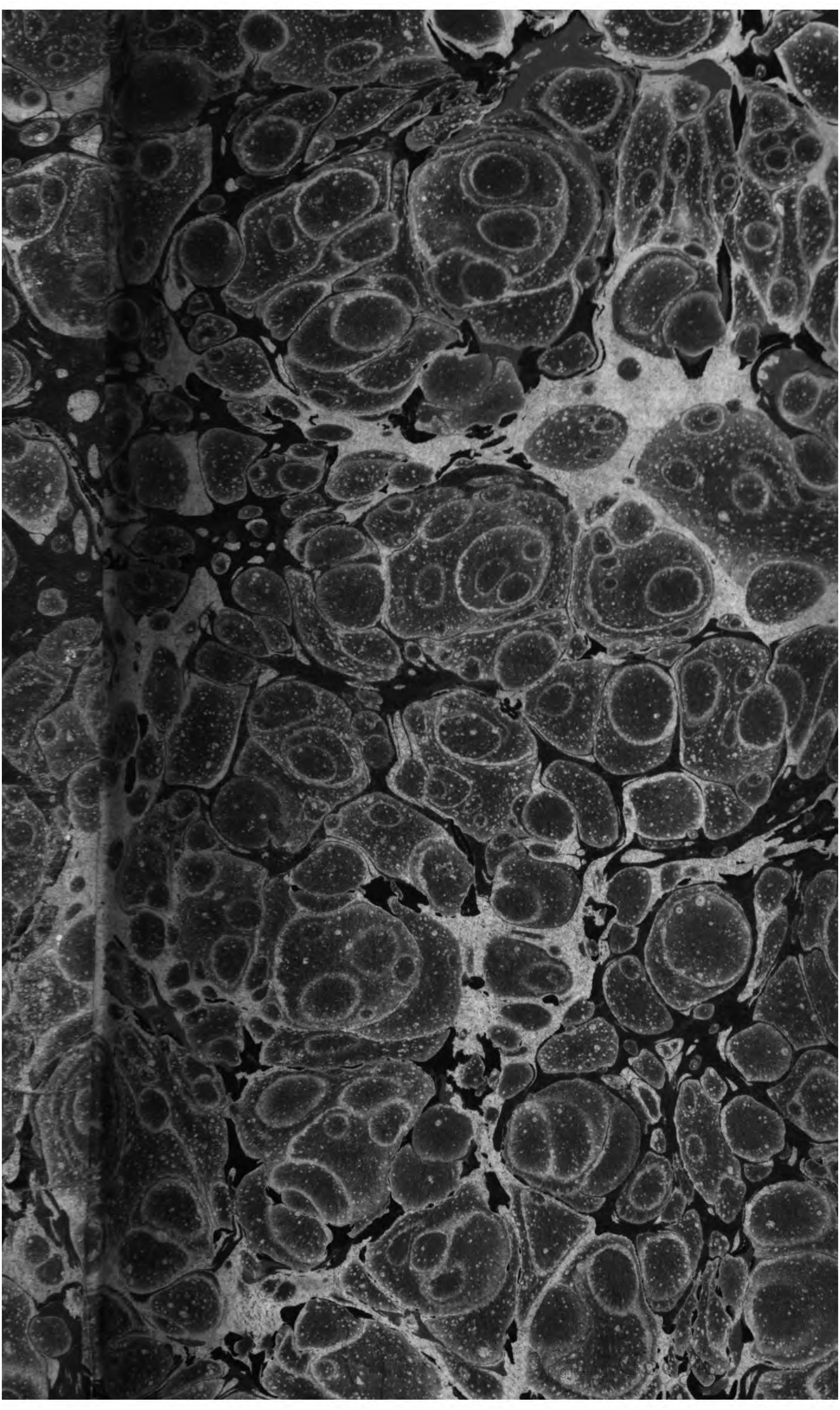






RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

PARIS. IMPRIMÉ PAR BÉTHUNE ET PLON.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1841

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

PAR

J. BERZELIUS,
Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

2e ANNÉE.



PARIS.
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES-ÉDITEURS,
1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1842



ERRATA[1].

Page	2,	ligne 1 :	à la température que *l'on*. lisez : la température que *l'eau*.
—	13,	dans la 1re colonne du tableau, lig. 10 :	*CCe^1 : $CCe2$*, lisez : *CCl^2 : CCl^1*.
—	13,	id. id. lig. 13 :	*$HgCe$: $HgCe^2$*, lis. : *$HgCl$: $HgCl^2$*.
—	13,	id. id. lig. 15 :	*SCe : SCe^2*, lisez : *SCl : SCl^2*.
—	16,	ligne 20 :	HgO^3_4, lisez : HgO^3_4.
—	19,	ligne 18 :	de la *prendre* sur, lisez : de la *pendre* sur.
—	19,	ligne 37 :	du poids spécifique des corps gazeux *connus*, lisez : du poids spécifique *connu* des corps gazeux.
—	20,	ligne 10 :	pression de *l'atmosphère*, lisez : pression de 8 *atmosphères*.
—	22,	ligne 39 :	avec *ce corps*, lisez : avec *ces corps*.
—	23,	ligne 30 :	qui *échappe*, lisez : qui *s'échappe*.
—	23,	ligne 35 :	presque du nitrate, lisez : presque seulement du nitrate.
—	27,	ligne 8 :	au lieu du second terme de la formule, lisez : $+2SO^3$.
—	27,	ligne 26 :	*nitrate* éthylique, lisez : *nitrite* éthylique.
—	27,	ligne 36 :	au moyen de N^2O^5, lisez : au moyen de N^2O^2.
—	32,	ligne 30 :	acide *jodhyrique*, lisez : acide *jodhydrique*.
—	45,	ligne 43 :	acide *persulphcyanhydrique*, lisez : acide *persulfocyanhydrique*.
—	48,	ligne 9 :	carbonate *ammoniac*, lisez : carbonate *ammonique*.
—	52,	ligne 5 :	*peuvent* former, lisez : *peut* former.
—	52,	ligne 28 :	*l'acide* plombique, lisez : *l'oxyde* plombique.
—	53,	ligne 30 :	id. id. id.
—	54,	ligne 2 :	id. id. id.
—	58,	ligne 22 :	un atome *d'oxygène*, lisez : un atome *d'acide*.
—	70,	ligne 11 :	*correspondant*, lisez : *correspondantes*.
—	72,	ligne 7 :	$KCy+Fe^2Cy$, lisez : $KCy^2+Fe^2Cy^4$.
—	73,	ligne 11 :	$3NH^4$, lisez : $3N^2H^4$.

(1) Les épreuves du Rapport précédent n'ayant pu être comparées et vérifiées avec l'original suédois, par suite de l'absence du traducteur à l'époque de la publication, nous prions les lecteurs de vouloir bien pourvoir eux-mêmes aux corrections nécessaires concernant les noms propres, les termes de chimie et les formules, et nous leur promettons que des erreurs de ce genre ne se présenteront plus à l'avenir.

(*Note des Éditeurs.*)



ERRATA.

Page 89, ligne 28 : sel *ammoniac*, lisez : sel *ammonique*.
— 98, ligne 5 : d'alcool *et* d'éther, lisez : d'alcool *ou* d'éther.
— 110, ligne 21 : *salicétine*, lisez : *salirétine*.
— 111, ligne 5 : *ammoniaco*-cuivrique, lisez : *ammonico*-cuivrique.
— 113, ligne 6 : supprimez le mot *mule*.
— 127, ligne 6 : supprimez dans la formule *l'exposant* 8 de la lettre $\bar{A}$.
— 164, ligne 15 : *taches* blanches, lisez : *tables* blanches.
— 165, ligne 13 : *sulfobenzoyle*, lisez : *sulfazobenzoyle*.
— 166, ligne 24 : $C^8H^{10}N^2S^2$, lisez : $C^8H^{10}N^4S^2$.
— 173, ligne 11 : *surajoute*, lisez : *rajoute*.
— 193, ligne 22 : C^4HO, lisez : $C^4H^{10}O$.
— 198, ligne 38 : $C^2H^6S^2O^7$, lisez : $C^2H^6SO^4$.
— 202, ligne 33 : *acide* éthylique, lisez : *oxyde* éthylique.
— 204, ligne 38 : S^2O+, lisez : S^2O^5+.
— 205, ligne 28 : $+CH^{10}SO^2$, lisez : $C^4H^{10}SO^2$.
— 218, ligne 42 : $2CaO+C^8H^{10}O^5$, lisez : $2\,(CaO+C^4H^{10}O^4)$.
— 222, ligne 20 : NH^4O+, lisez : N^2H^8O.
— 232, ligne 11 : *il y a* 6 atomes, lisez : 6 atomes
— 252, ligne 29 : *d'anthracénise*, lisez : *d'anthracénèse*.
— 269, ligne 28 : *obs*, lisez : *os*.
— 271, ligne 2 : *stéaréine*, lisez : *stéarine*.
— 271, ligne 5 : *stéaréine*, lisez : *stéarérine*.
— 272, ligne 39 : filtre *posé*, lisez : filtre *pesé*.
— 273, ligne 36 : *ou* l'on, lisez : *et* l'on.
— 277, ligne 18 : C^{15}, lisez : C^{16}.
Table, page IV, ligne 37 : *mexgarique*, lisez : *margarique*.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

1841

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS ET SON RAPPORT AVEC LES POIDS ATOMIQUES. — Plusieurs recherches ont été faites sur la chaleur spécifique des corps pour démontrer l'exactitude de cette spéculation de *Dulong*, que les corps simples ont la même chaleur spécifique sous des poids atomiques égaux.

M. *Règnault* (1) a communiqué un travail très-étendu sur ce sujet. Il a rejeté la méthode de *Dulong* et *Petit* pour déterminer la chaleur spécifique d'un corps, laquelle consiste à comparer le temps qu'un corps emploie dans le vide pour diminuer de température d'un certain nombre de degrés, toutes choses égales d'ailleurs. M. *Regnault* a porté l'attention sur certaines circonstances qui peuvent exercer une influence très-sensible, et qu'on ne peut pas introduire dans le calcul; voici les principales : 1° le pouvoir différent des corps de transmettre la chaleur du centre à la surface, et 2° l'humidité qui se dépose dans le noir de fumée (dont l'intérieur du ballon dans lequel on fait l'expérience est recouvert) pendant qu'on refroidit le ballon avant de faire le vide : humidité qui ne se laisse plus enlever plus tard complétement lorsqu'on fait le vide, et dont la présence influe sur la durée du refroidissement.

M. *Regnault* a fait ses expériences en plongeant le corps en question chauffé, dans une quantité déterminée d'eau, à une température donnée à quelques degrés au-dessous de la température de l'air ambiant, et a cherché la température à laquelle parvenait cette eau par un poids donné

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXVIII, p. 5.

du corps, qui se refroidissait de + 98° ou 99° à la température que l'on en obtenait. Il ne peut pas être question ici du détail de ses expériences, qu'on trouvera dans son mémoire ; mais il paraît avoir porté toute son attention sur les circonstances qui pourraient exercer quelque influence fautive sur le résultat, et a tâché, ou bien de les éviter, ou bien de les faire entrer dans le calcul en déterminant préalablement leur valeur. Dans quelques expériences il employa à la place de l'eau l'essence de térébenthine, dont il avait déterminé d'avance la chaleur spécifique = 0,42593 comme moyenne de cinq expériences. En appliquant cette même méthode à la détermination de la chaleur spécifique de l'eau, il obtint dans deux expériences 1,00709 et 1,00890. Cette chaleur spécifique supérieure à 1,000 provient de la chaleur spécifique de l'eau, qui est différente à des températures différentes. Cette circonstance se présente certainement aussi pour tous les autres corps qui ont été soumis à l'expérience ; mais l'on voit en même temps que cette différence ne tombe que sur un chiffre très-éloigné, et que, puisque la chaleur spécifique de ces corps est inférieure à celle de l'eau, elle deviendrait presque inappréciable pour ces derniers.

On doit regretter que s'étant donné toutes les peines possibles dans l'exécution de ces expériences, les ayant répétées plusieurs fois avec chaque corps, et ayant dépensé beaucoup de temps et d'argent, M. *Regnault* ait négligé d'apporter la même rigueur à la pureté des corps simples employés, et de les préparer lui-même pour se les procurer dans le plus grand état de pureté chimique. La plupart d'entre eux ont été soumis à l'expérience tels qu'ils se trouvent dans le commerce. Ainsi, par exemple, il dit du cuivre que par l'analyse chimique il donna des traces de matières étrangères ; mais il n'indique pas quelles étaient ces matières. Le fer était un fil de fer doux qui ne laissait pas de résidu sensible après sa dissolution dans l'acide hydrochlorique. L'étain était de l'étain de Banca ; le cadmium ne renfermait pas au delà de 1 p. c. de matières étrangères. Il refondit le bismuth et l'antimoine avec un peu de salpêtre. L'or renfermait 0,001 de matières étrangères. L'iridium, dit-il, était très-impur, et son poids spécifique n'était que de 15,176. Le charbon employé était du charbon de bois pulvérisé et lavé avec de l'acide hydrochlorique, mais non avec de l'acide hydrofluorique, mêlé ensuite avec du sucre et soumis à une nouvelle carbonisation, etc., etc. Ces soins peuvent être suffisants peut-être pour des coups d'essai ; mais des expériences de ce genre devraient nécessairement être faites avec des corps aussi purs que l'état actuel de la science permet de les obtenir. Plusieurs des corps employés n'ont pu être obtenus parfaitement purs, tels que le manganèse. Il réduisit d'abord incomplétement le molybdène, le tungstène et l'urane au moyen de l'hydrogène, et les chauffa ensuite dans un feu de forge. Il est certainement d'une grande difficulté d'arri-

ver à des chiffres parfaitement exacts dans la détermination de la chaleur spécifique ; mais il sera impossible d'atteindre ce but si l'on ne concentre pas tous ses efforts pour ne soumettre à l'expérience que des corps d'une pureté absolue.

Revenons actuellement aux résultats numériques ; mais disons quelques mots d'abord sur les expériences de MM. *A. de La Rive* et *F. Marcet* (1). Ces messieurs ont suivi la méthode de *Dulong* et *Petit* ; ils ont déterminé le temps du refroidissement dans le vide de + 15° à + 5°, et, comme eux, se sont servi d'une boule d'or au lieu d'un cylindre d'argent. Pour prévenir cette cause d'erreur signalée par M. *Regnault* et due à l'humidité qui se dépose par le refroidissement dans le noir de fumée garnissant la paroi intérieure du réservoir avant d'y faire le vide, MM. *de La Rive* et *Marcet* ont fait le vide tandis que le réservoir était à la température de l'air ambiant, et l'ont plongé ensuite dans le bain de glace où se faisait l'expérience. Dans le tableau qui suit, l'on voit que la seconde cause d'erreur signalée par M. *Regnault*, savoir le pouvoir très-différent de conductibilité pour la chaleur, doit exercer une influence bien sensible ; car, en comparant les nombres obtenus par les deux méthodes pour le soufre et le charbon, qui sont tous deux de mauvais conducteurs, l'on voit qu'ils sont très-différents, et que c'est la méthode de *Dulong* qui donne constamment les résultats les plus faibles.

Ce tableau contient les résultats numériques de M. *Regnault* et de MM. *de La Rive* et *Marcet* de leur détermination de la chaleur spécifique des corps simples ; en outre les poids atomiques, et la dernière colonne renferme le produit de la chaleur spécifique multipliée par le poids atomique. M. *Regnault* a jugé convenable de changer pour quatre corps le poids atomique admis jusqu'à ce jour, vu les écarts qu'on obtiendrait sans cela dans les résultats.

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 113.

NOM DES CORPS.	CHALEUR SPÉCIFIQUE.			POIDS atomiques ordinaires.	POIDS atomiques changés de *M. Regnault.*	PRODUIT du poids atom. par la chaleur spécifique.
	M. *Regnault.*	M. *Dulong.*	MM. *de La Rive* et *Marcet.*			
Soufre.......	0.20259	0,1880		201 17		40.754
Phosphore....	0,1887	0.385		196.14		37.024
Charbon.....	0.2411	0.250	0.165	76.44	152.88	36.873
Diamant......			0.1192			
Brôme.......			0.135			
Iode........	0.05412	0.089		789.75		42.703
Sélénium.....	0.08370		0.0834	494.58		41.403
Arsenic......	0.08140	0.081		470.04		38.261
Tungstène....	0.03636	0.035		1183.0		43.002
Molybdène....	0.07218	0.0659		598.52		43.163
Tellure......	0.05155	0.0912		801.76		41.549
Antimoine....	0.05077	0.0507		806.45		40.944
Or.........	0.03244	0.0298		1243.0		40.328
Platine......	0.03243	0.0314		1233.5		39.993
Iridium......	0.03683			1233.5		45.428
Palladium.....	0.05927			665.90		39.468
Argent.......	0.05701	0.0557		1351.6	675.8	38.527
Mercure......	0.03332	0.0318		1265.82		42.129
Bismuth......	0.03084	0.0288		886.92	1330.4	41.028
Urane.......	0.06190			2711.36	677.84	41.960
Cuivre.......	0.09515	0,0949	0.095	395.70		37.849
Plomb.......	0.03140	0.0293		1294.5		40.647
Étain........	0.05633	0.0514	0.0514	735.29		41.345
Zinc........	0.09555	0.0927		403.23		38.526
Cadmium.....	0.05669	0.0576		696.77		39.502
Nickel.......	0.10863	0.1035		369.68		40.160
Cobalt.......	0.10696	0.1498	0.1172	368.99		39.468
Fer........	0.11379	0.1100		339.21		38.297
Manganèse....	0.14411			345.89		40.848

On voit dans ce tableau qu'il existe un certain rapport entre le poids atomique et la chaleur spécifique, et en particulier que le poids atomique, multiplié par le nombre qui exprime la chaleur spécifique, produit, sinon le même chiffre, du moins un nombre très-rapproché du nombre 40; d'où l'on peut conclure que si les deux premiers nombres étaient connus d'une manière parfaitement exacte, le produit de tous ces nombres se réduirait à un seul et même nombre.

En admettant qu'aucun des nombres qui expriment le poids atomique des corps ne soit parfaitement exact autrement que par l'effet du hasard, on a cependant toute raison de supposer que ces nombres se rapprochent beaucoup plus de la vérité que ceux qui représentent la chaleur spécifique. Le poids atomique est un nombre invariable; la faute qu'on peut commettre dans le nombre au moyen duquel on le représente ne repose que sur l'impossibilité d'éliminer toutes les erreurs d'observation de l'expérience.

La chaleur spécifique est une quantité variable, tant par la température que par l'état d'agrégation des corps. M. *Regnault* a observé que la chaleur spécifique du cuivre forgé est située entre 0,09332 et 0,09360, et que par le recuit elle devient 0,09315.

Il reste donc encore une question à résoudre, savoir : à quelle température et à quel état faut-il déterminer la chaleur spécifique d'un corps, pour arriver à la véritable quantité? C'est sans contredit à cette cause que sont dues les principales différences entre les chiffres de la dernière colonne. On en voit un exemple bien clair daus le mercure, dont l'état liquide a produit une augmentation dans la chaleur spécifique.

Quant aux quatre corps, le carbone, l'argent, le bismuth et l'urane, dont M. *Regnault* a changé le poids atomique, ils méritent qu'on les examine de près; et remarquons en premier lieu que les différences qui se sont présentées se trouvent être toutes des multiples ou des sous-multiples des nombres qu'admet l'opinion précédente.

1° *Carbone.* Nous avons vu dans le rapport précédent que les opinions sont partagées sur son poids atomique. Si l'on suppose, avec M. *Dumas*, que l'acide carbonique se compose de 1 atome de carbone et de 1 atome d'oxygène, le poids atomique du carbone se réduit à la moitié de celui admis jusqu'à présent, et pour lequel le produit de la chaleur spécifique avec le poids atomique ne produit pas le quart de 40; avec le poids atomique ordinaire, ce produit est 18,429. M. *Regnault* a cru par conséquent qu'il devait doubler le poids atomique; d'où il résulte que l'oxyde carbonique, l'acide oxalique et l'acide carbonique devraient être composés de 1 atome de carbone et de 2, 3 et 4 atomes d'oxygène. Cette progression est très-simple, mais elle a contre elle que la combinaison de 1 atome de carbone et de 1 atome d'oxygène manque complétement : or plusieurs analyses de substances organiques donnent, d'après l'ancien poids atomique, des nombres d'atomes de carbone impairs, tels que 3, 5, 7; ces nombres impairs ne sont pas fréquents, à la vérité, mais ils se présentent dans quelques circonstances où l'on ne peut pas les considérer comme s'ils provenaient de fautes d'observation, comme dans l'acide croconique, qui se compose de $C^5 O^4$. Veut-on doubler le poids atomique, en faire $C^{10} O^8$, et dire que l'acide exige 2 atomes de base pour être saturé, ce serait chercher une preuve de l'exactitude de cette opinion dans une circonstance qui s'y oppose d'une manière évidente.

Nous avons ici une exception au cas ordinaire. Mais de quel côté est l'exception? Nous avons vu que les poids atomiques sont des quantités invariables, et que les chaleurs spécifiques, au contraire, sont soumises à différentes variations dépendantes de l'état du corps qu'on examine. Les expériences de MM. *de La Rive* et *Marcet* nous montrent que le carbone doit présenter de très-grandes variations quant à sa chaleur spécifique; ainsi la chaleur spécifique que ces messieurs ont trouvée pour le diamant n'est que la moitié à peu près de ce que M. *Régnault* a trouvé pour le charbon de bois, et elle exigerait qu'on élevât le poids atomique du carbone au quadruple de celui qui est admis, pour le mettre d'accord avec la plupart des autres corps. Il y a donc ici une exception, qui évidemment est due à la chaleur spécifique.



2° *Argent*. M. *Régnault*, ainsi que M. *Dulong* avant lui, trouve dans la chaleur spécifique de l'argent une preuve que ce que l'on a considéré jusqu'à présent comme étant le poids de 1 atome d'argent est le poids de 2 atomes, et que par conséquent le véritable poids atomique n'est que la moitié de celui admis généralement. Cette opinion vient d'obtenir un fort appui par l'observation de M. *H. Rose*, que le sulfure argentique remplace le sulfure cuivrique $Cu^2 S$., dans plusieurs minéraux, sans que la forme en soit altérée; d'où il suit donc qu'ils sont isomorphes, et qu'ils doivent être composés du même nombre d'atomes simples : ce qui revient à dire que le sulfure argentique doit être $Ag^2 S$, conclusion parfaitement d'accord avec la chaleur spécifique observée. Ces circonstances sont d'une importance évidente en faveur de la nouvelle modification, mais elles ne peuvent pas décider la question; cette dernière ne peut pas être résolue actuellement. On n'a pas encore trouvé le sulfure argentique natif de la forme $Ag^2 S$, et l'on trouve dans différents minéraux que certains corps en remplacent d'autres sans produire une différence essentielle dans la forme, et sans que le corps qui en substitue un autre appartienne à la même classe de corps isomorphes : par exemple, les alcalis fixes se remplacent quelquefois l'un l'autre, ou remplacent la chaux; cependant la potasse et la soude ne sont isomorphes ni entre elles, ni avec la chaux. La théorie de l'isomorphie n'a pas encore été suffisamment développée pour que ces circonstances puissent servir de preuves décisives. Dans le rapport précédent, page 47, nous avons en outre appris à connaître un oxyde argenteux qui renferme moitié moins d'oxygène que l'oxyde qu'on connait ; si donc la formule de l'oxyde au maximum était $Ag^2 O$, celle de l'oxyde nouveau serait $Ag^4 O$. Il n'existe pas d'exemple analogue de bases salifiables, et celui-ci serait une exception bien extraordinaire du rapport entre les atomes. L'oxyde argentique est en outre une base puissante, un peu soluble dans l'eau, et qui rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rouge ; elle ferait donc aussi une exception aux phénomènes ordinaires si elle était composée de 2 atomes de radical et de 1 atome d'oxygène. Or, comme il existe des exceptions dans la chaleur spécifique, il ne serait pas dépourvu de fondement de supposer qu'il en est de même dans ce cas-ci.

3° *Bismuth*. Lorsque M. *Lagerhjelm* détermina le poids atomique de ce métal, il n'existait pas d'autre degré d'oxydation que l'oxyde ordinaire. On préféra alors l'envisager comme composé d'un atome de chaque élément. Mais depuis que MM. *Dulong* et *Petit* ont déterminé sa chaleur spécifique, que cette dernière s'accorde avec l'opinion qui suppose à l'oxyde 2 atomes de radical sur 3 d'oxygène, d'où il résulte que sa composition est analogue à celle de l'oxyde antimonique, avec lequel elle a beaucoup de ressemblance, on considéra ce fait comme une raison suffisante d'en déduire le poids atomique, qui s'accorde exactement avec celui

que M. *Regnault* vient de lui attribuer. M. *Aug. Stromeyer* découvrit plus tard un degré d'oxydation supérieur (Rapp. 1855, p. 112, éd. s.) du bismuth, qui se trouva composé de 85,507 de bismuth et 14,493 d'oxygène, ce qui correspond à 1 $\frac{1}{3}$ fois plus d'oxygène qu'il ne s'en trouve dans l'oxyde. Si cette analyse est exacte, l'oxyde doit être composé de 1 atome de métal et de 1 atome d'oxygène, et l'hyperoxyde de 2 atomes de métal et de 3 atomes d'oxygène; or, comme on a toute raison d'attribuer une plus grande certitude aux rapports de combinaison, quand il s'agit de juger du poids atomique, qu'à la quantité de chaleur spécifique, on a repris pour le poids atomique du bismuth le nombre admis en premier lieu.

Aucun autre chimiste ne s'est occupé plus tard de ce nouvel oxyde; on a même voulu mettre son existence en doute, ou affirmer du moins qu'il n'avait pas été obtenu par le mode de préparation indiqué. Il est évident que cette analyse est d'une haute importance quant à la détermination du poids atomique du bismuth. Si l'on a commis une faute dans cette analyse, et que l'hyperoxyde se compose de 86,93 de métal et de 13,07 d'oxygène, on a pour l'oxyde bismuthique $Bi^2 O^3$, et pour l'hyperoxyde $Bi^2 O^2$. On sait que ce métal possède un oxyde inférieur que l'on ne connaît pas à l'état de pureté, et dont la composition est inconnue. Si sa composition était $= Bi\,O$, on aurait la même série d'oxydation que pour le cobalt, le fer et le manganèse, et le résultat du calcul déduit de la chaleur spécifique s'accorderait avec la série des combinaisons. Mais si, au contraire, ces trois oxydes sont $Bi^2 O$, $Bi\,O$ et $Bi^2 O^3$, série qui présente la même probabilité que la précédente, l'on est conduit à un chiffre erroné par le calcul au moyen de la chaleur spécifique. Il n'y a donc pas de raison de fixer définitivement le poids atomique du bismuth, avant que l'on ait décidé par l'expérience laquelle de ces deux séries est celle que suivent les oxydes du bismuth.

4° *Urane*. La chaleur spécifique de ce métal, à l'état dans lequel il a été obtenu, a engagé M. *Regnault* à diminuer le poids atomique de l'urane des 3/4 de ce qu'il était auparavant. Il s'ensuivrait que l'oxyde uraneux serait $U^4 O$, et que l'oxyde jaune serait $U^8 O^3$. Chacun est libre d'admettre ce qu'il croit le plus vraisemblable : ou bien que la détermination de la chaleur spécifique de l'urane n'est pas parfaitement exacte, ou bien que l'exception aux phénomènes ordinaires se trouve du côté de la chaleur spécifique, ou bien du côté des rapports des atomes. Quant à moi, il m'est impossible de trouver cette composition atomique des oxydes de l'urane vraisemblable.

Les expériences que M. *Regnault* a communiquées sont un commencement à une série de recherches sur la chaleur spécifique des corps composés. Celles de MM. *de La Rive* et *Marcet* ne sont également que le premier pas à une recherche complète de ce genre. Ne perdons pas l'es-

pérance que les difficultés qui se présentent quand on entame des expériences de ce genre, et qui paraissent énigmatiques, fourniront par la suite la clef de l'énigme, quand les recherches auront pris un plus grand développement.

MM. *de La Rive* et *Marcet*, ainsi que M. *Regnault*, ont communiqué quelques résultats sur la chaleur spécifique de quelques corps composés ; nous nous bornerons à retracer ici les résultats numériques.

NOMS DES CORPS.	MM. *de La Rive* et *Marcet.*	M. *Regnault.*
Nickel non fondu et carburé		0.11192
Nickel fondu dans la forge et carburé		0.11631
Cobalt. » » »		0.11712
Acier fondu (M. Hausmann)		0.11848
Fonte refondue		0.12728
Fonte blanche		0.12983
Sulfure molybdique	0.1097	
Sulfure antimonique	0.1286	
Sulfure mercurique	0.0597	
Sulfure ferrique	0.1396	
Acide arsénieux vitreux	0.1309	
Acide arsénieux blanc	0.1320	
Sulfide carbonique	0.329	
Acide sulfurique	0.349	
Éther	0.550	
Naphte	0.493	
Huile d'olive	0.504	
Essence de térébenthine	0.488	0.42598
Alcool	0.632	
CH^2 liquide de M. *Faraday*	0.475	

Nous ferons remarquer que les deux modifications différentes de l'acide arsénieux ont aussi des chaleurs spécifiques différentes. Quoique la différence ne soit pas grande, MM. *de La Rive* et *Marcet* observent qu'elle était constante et trop considérable pour être l'effet d'une erreur d'observation.

Ils indiquent en outre la chaleur spécifique de deux gaz, qu'ils ont déterminée en faisant passer ces gaz échauffés, au travers d'un serpentin entouré d'eau à la température ambiante de l'atmosphère, et en déterminant l'élévation de température de l'eau par le refroidissement des gaz à celle de cette dernière. L'un de ces gaz était le gaz oléfiant, dont la chaleur spécifique est 1,5303; et l'autre, le gaz acide carbonique, dont la chaleur spécifique est 1,222. Ces nombres s'accordent assez bien avec les expériences de *Dulong* (Rapp., 1839, p. 48, éd. s.).

Ils ajoutent encore, comme des résultats préliminaires de leurs expériences, que les équivalents des corps simples ont la même chaleur spécifique, mais que le carbone fait une exception à cette règle, en ce que sa chaleur spécifique est beaucoup inférieure ; en outre, que les gaz sim-

ples et plusieurs des gaz composés possèdent la même chaleur spécifique, à quelques exceptions près, que présentent des gaz composés, et enfin que la loi qui détermine la chaleur spécifique de ces derniers est encore inconnue, mais qu'ils se proposent de la déterminer par des expériences subséquentes.

VOLUMES SPÉCIFIQUES. — M. *Kopp* (1) a poursuivi ses recherches sur les volumes spécifiques ou sur les volumes des atomes dont j'avais cité les premiers résultats dans le rapport précédent, page 13. Ce sujet important est encore si peu développé, que je ne peux pas communiquer les résultats spéciaux, qui s'étendent sur un grand nombre de combinaisons. Les calculs conduisent à de grandes approximations, cependant il y a des écarts qui dépendent souvent de poids atomiques fautifs, et ordinairement des corps employés qui n'étaient pas parfaitement purs ; et, dans ce cas, il n'est pas possible de déterminer à quel point les volumes approchés sont réellement les mêmes ou bien s'il existe une différence. M. *Kopp* croit qu'il existe réellement une semblable différence, et qu'elle exerce une influence sur la différence des angles qu'on observe dans les cristaux de corps isomorphes. D'après ces spéculations, l'isomorphie provient, quand il y a analogie de composition, de ce que les plus petites parties des corps isomorphes possèdent et la même forme et la même étendue, ou sensiblement la même grandeur, c'est-à-dire le même volume atomique, et pour ces corps les poids spécifiques sont dans le même rapport que les poids atomiques.

Lorsqu'on compare les observations qui ont été faites sur la différence des angles de différents carbonates isomorphes, l'on trouve que les angles au sommet des axes varient entre 107°40' et 105°5' et cette différence dans les angles s'accorde parfaitement avec les différences calculées dans les volumes atomiques ; de sorte que les angles au sommet des axes sont les plus grands quand les volumes atomiques sont les plus petits, et la progression s'accorde également entre les deux membres les plus éloignés, le zinc carbonaté et la chaux carbonatée.

Il paraît donc évident que la grandeur des volumes atomiques des corps isomorphes est sensiblement la même sans l'être entièrement. Ceci explique aussi la cause de la découverte intéressante de M. *Mitscherlich*, savoir : que les angles au sommet des axes varient avec la température, puisque les volumes atomiques des corps composés en sont altérés. D'après les calculs de M. *Kopp*, la différence des angles pour 100° serait de 15 minutes, tandis que d'après M. *Mitscherlich* elle serait de 8 $\frac{1}{2}$ minutes, toutes deux dans le même sens.

Plusieurs corps présentent en outre la circonstance que leurs combinaisons avec le même corps peuvent être isomorphes, et peuvent avoir

(1) Ann. der Chemie und Pharm., XXXVI, 1.

les mêmes ou presque les mêmes volumes atomiques, quoiqu'ils puissent avoir entre eux des volumes atomiques différents. Il remarque aussi que l'argent, dont le volume atomique s'accorde avec le poids atomique, tant qu'il est à l'état métallique, ce qui est mis en évidence par la chaleur spécifique comme nous avons vu plus haut, présente dans ses combinaisons, un volume atomique, calculé du poids atomique ordinaire, qui est en harmonie parfaite avec celui des autres corps. Il paraît exister ici une indication certaine qui explique les exceptions peu nombreuses qui se sont montrées dans la comparaison des poids atomiques avec la chaleur spécifique. M. *Kopp* termine ces considérations par ces mots :

« Je viens de communiquer les premières conséquences d'une opinion dont le développement ultérieur peut être utile à la chimie. Le poids spécifique, qui n'était pas envisagé jusqu'ici comme étant de la première importance pour l'existence des corps, et qui était surtout un indice de leur pureté, acquiert actuellement une importance déterminée, et je suppose que la connaissance exacte de la densité, de la composition et du poids atomique d'un corps suffira pour permettre d'en déduire sa forme cristalline. La dépendance qui existe entre le poids spécifique et l'isomorphie pourra peut-être contribuer à resserrer cette théorie dans certains principes, et à combattre l'abus de vouloir prouver l'existence de l'isomorphie entre quelques corps que ce soit, par des séries de conséquences téméraires. Ce qui précède ne donne la solution que d'une très-petite partie du problème, lorsqu'on considère la foule de questions qui s'y rattachent immédiatement ; et je ne crois pas que ce soit une chose facile d'achever le premier travail sur un sujet de cette nature, en se bornant même à un seul point. »

Rapport entre le poids spécifique et la composition chimique. — M. *Ammermüller* (1) a communiqué les résultats d'une recherche sur le rapport qui existe entre la composition et le poids spécifique d'un corps ; sujet qui se rattache de très-près au précédent. Les résultats auxquels il est arrivé peuvent s'exprimer de la manière suivante : Lorsqu'on compare les poids atomiques de l'oxyde cuivreux et de l'oxyde cuivrique, de l'oxyde stanneux et de l'oxyde stannique, de l'oxyde plombique et de l'hyperoxyde plombique, de l'oxyde mercureux et de l'oxyde mercurique, de l'oxyde molybdique et de l'acide molybdique, de l'oxyde tungstique et de l'acide tungstique, de l'oxyde antimonique et de l'acide antimonieux, de l'acide sulfureux liquide et de l'acide sulfurique anhydre, des deux sulfures de platine, du chloride carbonique et du surchloride carboneux, l'on trouve que le poids spécifique de la combinaison supérieure surpasse constamment celui de la combinaison inférieure d'une quantité qui correspond à la loi suivante :

(1) Poggendorff's Annaler, XLIV, 341.

Lorsqu'un corps R se combine en plusieurs proportions avec un autre corps O, de telle manière que le nombre d'atomes de R reste invariable tandis que le nombre d'atomes de O varie, il se trouve toujours, dans les différents degrés de combinaison, la même quantité de parties pondérables de R *pour un volume égal de la combinaison*, tandis que la quantité de O est invariable ; ou, avec d'autres mots, la densité des parties pondérables de O varie en rapport direct avec le nombre des atomes de O dans l'atome composé. Si au contraire le nombre des atomes de R est aussi variable, la densité de R dans les différents degrés de combinaison est proportionnelle au nombre de ses atomes dans la combinaison.

Cette loi n'est cependant point absolue, car lorsqu'on compare les poids spécifiques d'autres combinaisons, tels que ceux de l'eau et de l'hyperoxyde hydrique, du sulfure stanneux et du sulfure stannique, du chlorure mercureux et du chlorure mercurique, du chloride sulfureux et du chloride sulfurique, du sulfure arsenique et du sulfide arsénieux, de l'oxyde manganeux et de l'oxyde manganique, on trouve que la règle que nous venons de citer sur le changement de densité, varie dans ce sens, que la densité de l'élément dont le nombre d'atomes est variable est ou un peu plus grand ou plus petit que le rapport direct avec le nombre des atomes. Mais M. *Ammermüller* a même cherché une loi mathématique pour ce cas-ci. Il expose les deux lois suivantes, pour les deux cas qui se présentent dans les deux séries d'exemples qui ont été citées plus haut.

Pour la première série : Quand deux corps se combinent en proportions multiples et que la condensation est la même pour les deux, la quantité de parties pondérables *renfermées dans le même espace*, c'est-à-dire la densité de chacun de ces corps dans la combinaison, est en rapport direct avec le nombre des atomes dans l'atome composé.

Pour la seconde série : Quand au contraire la condensation n'est pas la même dans les différents degrés de combinaison, mais qu'elle est différente, elle varie toujours de telle manière que la diminution ou l'augmentation de densité soit en rapport inverse avec le nombre des atomes simples que renferme l'atome composé, mais de façon cependant que la première loi soit encore applicable. Supposons que nous ayons m atomes de O, et n atomes de R, c'est-à-dire $m + n$ atomes simples dans l'atome composé, que d soit la condensation, il arrive, que par un nouveau surcroît p d'atomes de O, lorsque la combinaison se compose de n atomes de R et de $m + p$ atomes de O, la condensation ne se conserve pas la même, mais qu'elle varie dans un rapport inverse à l'augmentation du nombre des atomes dans l'atome composé. Or comme dans ces combinaisons les nombres des atomes simples de l'atome composé sont entre eux : : $m + n : m + n + p$, il en résulte, qu'en désignant par d' la condensation dans la dernière, on aura la proportion

$$d : d' :: m + n + p : m + n$$

d'où l'on tire

$$d' = \frac{m + n}{m + n + p} \cdot d$$

Mais comme, d'après la première loi, la densité (c'est-à-dire la quantité de parties pondérables comprises dans le même espace) de O dans la seconde combinaison doit être la $\frac{m + p}{m}$ partie de la densité de la première, on aura, en désignant par δ la densité de O dans la première combinaison, pour la densité de la seconde combinaison

$$\frac{m + p}{m} \cdot \frac{m + n}{m + n + p} \cdot \delta$$

Ces lois s'accordent avec un si grand nombre d'exemples, que M. *Ammermüller* trouve qu'on ne pourrait guère douter de leur exactitude. Si elles se confirment dans la suite par des pesées exactes et par les calculs auxquels elles donnent lieu, on aura acquis une méthode pour déterminer le nombre des atomes simples des éléments des corps composés solides et liquides au moyen de leur poids spécifique. Cette recherche confirme, du reste, l'existence d'atomes doubles (1).

M. *Poggendorff* (2) a simplifié l'expression de ces lois de la manière suivante : « Les poids spécifiques des combinaisons d'un radical avec un corps électro-négatif sont entre eux comme les poids atomiques correspondants, ou directement, ou après la multiplication avec certaines fractions simples, comme l'indique ce tableau.

(1) Plusieurs chimistes doutent encore de cette existence. Aucun chimiste anglais ne l'admet pour l'hydrogène, le chlore, l'azote, etc., etc. On n'a qu'à jeter un coup d'œil sur la série des oxydes du manganèse, et se rappeler que les sels de l'acide hypermanganique sont isomorphes avec ceux de l'acide hyperchlorique, pour voir que la question est réellement décidée.

(2) Pogg. Ann., XLIV, 356.

	POIDS spécifiques trouvés par l'expérience.	POIDS spécifique calculé pour le degré de combinaison supérieur.
Cu^2O : Cu^2O^2	3.749 : 6.4	6.394
SnO : SnO^2	6.666 : 6.9	7.437
PbO : PbO^2	8.01 : 9.19	8.386
Hg^2O : Hg^2O^2	10.69 : 11.29	11.10
MoO^2 : MoO^3	3.666 : 3.49	6.376 = 2 + 3.188
WO^2 : WO^3	12.111 : 6.61	12.987 = 2 + 6.493
Sb^2O^3 : Sb^2O^4	3.778 : 6.525	6.08
SO^2 : SO^3	1.42 : 1.97	1.774
PtS : PtS^2	6.2 : 3.3	7.069 = 2 + 3.534
CCe^2 : CCe_2	1.553 : 2.0	1.774
H^2O : H^2O	1.00 : 1.452	1.889 = $\frac{4}{3}$ + 1.417
SnS : SnS^2	3.267 : 4.415	6.398 = $\frac{4}{3}$ + 4.265
$HgCe$: $HgCe^2$	7.14 : 3.42	8.203 = $\frac{3}{2}$ + 3.469
$HgBr$: $HgBr^2$	7.307 : 3.920	9.544 = $\frac{3}{2}$ + 6.230
SCe : SCe^2	1.7 : 1.68	2.590 = $\frac{3}{2}$ + 1.627
As^2S^2 : As^2S^3	3.544 : 3.459	4.075 = $\frac{5}{4}$ + 3.260
Mn^2O^2 : Mn^2O^3	4.726 : 4.328	5.256 = $\frac{5}{4}$ + 4.205
Mn^2O^2 : Mn^2O^4	4.726 : 3.72	5.786 = $\frac{6}{4}$ + 3.857

» La dernière colonne renferme le poids spécifique de la combinaison supérieure calculé des poids atomiques des combinaisons indiquées dans la première colonne, et du poids spécifique de la combinaison inférieure déterminé par l'expérience, qui se trouve dans la seconde colonne. Comme dans la plupart des cas on ne peut pas envisager ce dernier comme parfaitement exact, il doit nécessairement en résulter qu'il s'écarte du chiffre véritable, même dans le poids spécifique de la combinaison supérieure, dont le poids spécifique déterminé par l'expérience dans plusieurs cas ne peut pas non plus être considéré comme absolument exempt de toute erreur. Néanmoins l'accord est tel le plus souvent, qu'on peut envisager la loi énoncée comme assez rapprochée de la vérité. Rigoureusement il n'en est pas ainsi, puisque la pesanteur spécifique dépend de la température ; mais le poids atomique est une quantité invariable. On voit, du reste, dans le tableau, que dans sept exemples les résultats se rapprochent beaucoup de ceux trouvés directement pour la pesanteur spécifique ; que dans trois cas il faut prendre la moitié du résultat calculé, et que dans les huit derniers cas il faut le multiplier par des fractions qui résultent de la division du nombre d'atomes de la combinaison inférieure par le nombre d'atomes de la combinaison supérieure. »

M. *Ammermüller* (1) a ensuite exprimé la loi de M. *Poggendorff* par des formules particulières que je passe sous silence.

M. *Schrœder* (2) a communiqué sur un sujet analogue un travail trè détaillé qu'il se propose de poursuivre. Il est rédigé avec beaucoup de clarté, et les résultats de ses calculs s'accordent d'une manière surprenante avec les volumes spécifiques ou atomiques calculés des poids spécifiques et des poids atomiques par la formule ordinaire.

Il a rassemblé les résultats de ses expériences dans les quatre lois suivantes :

1° *Le volume équivalent d'un corps composé est égal à la somme des volumes de ses éléments*. Cette loi est applicable aux trois états solide, liquide et gazeux.

2° *Chaque élément peut se trouver dans des combinaisons différentes à des états différents, de telle façon que son volume équivalent varie dans le même rapport que les nombres* 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. Cette loi comprend la loi de la condensation.

3° *La condensation de l'un ou de l'autre des éléments d'un corps composé peut être variable dans le même rapport de combinaison*. C'est de là que dépend l'isomérie.

4° On peut exprimer la loi de l'isomorphie de la manière suivante :

a. *Les corps simples sont isomorphes entre eux lorsque, entre de certaines limites de température, ils ont sensiblement le même volume équivalent.*

b. *Les corps composés sont isomorphes entre eux lorsqu'ils sont composés d'éléments isomorphes combinés d'une manière analogue*, ou, en d'autres mots, lorsque les éléments correspondants dans des combinaisons analogues ont éprouvé une condensation telle que leurs volumes équivalents sont égaux d'une manière assez approchée.

c. Il paraît même que des corps composés sont encore isomorphes, lorsque leurs volumes équivalents sont sensiblement égaux, sans qu'il y ait analogie absolue dans la combinaison, et par conséquent sans qu'il y ait isomorphie dans leurs éléments.

Je passe sous silence quelques autres lois qui doivent encore être confirmées par l'expérience.

M. *Schrœder* a commencé par dresser un tableau des volumes équivalents des corps simples. Pour ceux qui ne sont pas encore connus à l'état solide isolé, il a tâché de déduire le volume atomique de l'une quelconque de leurs combinaisons, comme, par exemple, pour l'oxygène, l'hydrogène et le nitrogène. Il trouve pour le volume atomique de l'oxygène 33,8, pour l'hydrogène 39,3, et pour le nitrogène 78,3. Les autres se rap-

(1) Pog. Ann., L, 406.

(2) Ibid., L. 553.

prochent assez de ceux de M. *Kopp* que nous avons cités dans le rapport précédent, p. 14, à quelques petites différences près, provenant des différences dans les poids spécifiques qui se trouvent dans les nombres employés pour le calcul. La principale différence a lieu pour l'argent, dont il ne calcule le volume équivalent qu'à la moitié de la valeur, parce qu'il admet le poids atomique de l'argent moitié plus petit pour la raison que nous avons vue plus haut. A côté de chaque volume atomique, il place des variations de volume qu'il croit avoir observées et en vertu desquelles le volume est augmenté de 1 $\frac{1}{4}$, 1 $\frac{2}{3}$, 2 ou 4 fois celui du volume primitif, ou comprimé aux $\frac{5}{6}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, etc., etc.

De là il passe à la détermination des volumes équivalents des oxydes, qui présentent la première application des volumes équivalents des corps simples, en se servant des variations de volumes exprimées en nombres très-simples, et il est arrivé à une coïncidence étonnante pour le volume équivalent calculé du poids atomique et du poids spécifique. Les limites de ce rapport ne nous permettent pas de retracer ici ses tableaux : cependant il ne sera pas déplacé d'exposer quelques exemples pour faire connaître la manière dont il procède. Pour l'eau, le poids atomique et le volume équivalent sont = 112,48, parce qu'elle nous sert d'unité. Le volume atomique de l'hydrogène est 39,3 ; deux volumes semblables font 78,6; un volume d'oxygène = 33,8, d'où leur somme = 112,4. Le volume équivalent de l'hyperoxide hydrique (H^2O^2) est 1,452. La somme de deux volumes d'oxygène et deux volumes d'hydrogène est égale à 146,3. Le volume atomique de l'oxyde cuivrique (Cu + O) est 77,3; celui du cuivre est 44,5, et celui de l'oxygène est 33,8 : leur somme fait 78,3. Dans l'oxyde cuivreux, au contraire, on admet un volume double d'oxygène. Le volume équivalent de l'oxyde cuivreux est 153,0; mais deux volumes de cuivre = 89,0, et deux volumes d'oxygène = 67,6, donnent 156,6. Le volume équivalent de l'oxyde antimonique 2 Sb + 3 O est 334,0; deux volumes d'antimoine = 240,8, et trois volumes d'oxygène = 101,4 donnent 342,2. L'acide arsénieux (blanc) 2 As + 3 O a 333,2 pour volume atomique; en supposant les 2 volumes d'arsenic dilatés en 3 volumes, on a 3 volumes d'arsenic = 236, 7, et 3 volumes d'oxygène = 101,4, ce qui fait 338,1. L'on sait que l'acide arsénieux possède deux modifications isomériques différentes. L'acide vitreux a 304,9 pour volume atomique, en supposant que l'arsenic ait le même volume que dans le précédent, c'est-à dire soit dilaté de 2 à 3 volumes = 236,7 ; mais les trois volumes d'oxygène sont condensés en 2 volumes = 67,6, d'où l'on a 304,3. Il se présente de temps à autre des changements de volume qui ne sont pas très-probables ; ainsi, par exemple, on a pour l'oxyde argentique, Ag^2O, d'après le nombre d'atomes admis. Le volume atomique de l'oxyde est 173,8; 2 volumes d'argent = 129,8 devraient y être combinés avec 1 volume d'oxygène dilaté à 1 1/3 de vo-

lume = 45,1, d'où l'on aurait 174,9 ; et l'oxyde mercurique Hg + O, dont le volume atomique est 121,0, devrait être composé de 1 volume de mercure = 93,1, et d'oxygène condensé de 1 volume à $\frac{5}{6}$ de volume = 28,2, ce qui donne 121,2.

Les combinaisons du soufre présentent encore plus de fractions arbitraires de volume. Ainsi, par exemple, on trouve 5 volumes de soufre condensés en 2 $\frac{2}{5}$ de volume et 1 $\frac{5}{6}$ de volume. En général, le soufre se trouve, dans plusieurs combinaisons, condensé de 1 volume à $\frac{4}{5}$ de volume ; en outre, les condensations s'effectuent d'après les mêmes espèces de fractions que pour les oxydes. M. *Schrœder* a aussi exposé quelques exemples pour des sels. Il a imaginé une espèce de formule pour exprimer les rapports des volumes en se servant en même temps des formules atomiques. A la droite et un peu au-dessus du symbole chimique, il place un petit chiffre qui désigne le nombre d'atomes, et au-dessous de celui-ci un autre petit chiffre qui désigne le volume de l'élément admis dans la combinaison. Lorsque les deux chiffres en haut et en bas sont égaux, cela indique que le volume équivalent est invariable. Nous allons, comme exemple, citer les formules des deux acides arsénieux. La formule du premier (du blanc) est $As^{2}_{3}\,O^{3}_{3}$, et celle de l'autre (de l'acide vitreux) est $As^{2}_{2}\,O^{3}_{2}$; celle de l'oxyde mercurique est $Hg\,O^{5}_{6}$. Un seul atome ou un seul volume se représente par le symbole seul.

Ce travail est digne d'être lu et mérite toute attention, quoiqu'on ne puisse nier qu'il y ait quelque chose de trop artificiel dans cette manière de dilater ou de condenser, suivant la convenance, les volumes de l'un ou des deux éléments, de certaines quantités fractionnaires de nombres simples, qui ne sont déterminés par d'autre circonstance que celle de s'accorder avec le volume atomique d'un corps composé, obtenu par la division du poids atomique par le poids spécifique. Cette spéculation n'a ainsi aucun garant pour son exactitude ; et l'accord parfait qui existe entre les nombres déterminés par la spéculation et ceux qui ressortent directement de la détermination du volume atomique, tend plutôt à augmenter les doutes : car il y a bien peu de poids spécifiques assez exacts pour que les volumes atomiques qn'on peut en déduire ne soient pas plus écartés, dans la plupart des cas, du véritable nombre, que les légères différences qui se montrent ici entre les résultats des spéculations et ceux de l'expérience (1).

(1) Pour donner une preuve de la facilité avec laquelle on peut être conduit à des nombres concordants dans ces spéculations, on peut dire que M. *Ammermüller*, ainsi que M. *Schrœder*, ont employé l'oxyde molybdique $Mo\,O^2$, et ont fait leurs calculs d'après le poids spécifique 5,666 donné par M. *Buchholz*. Mais l'oxyde molybdique qu'il obtint et qu'il pesa contenait, sans aucun doute, de l'acide molybdique ; de sorte que le poids spécifique peut difficilement être exact.

DÉVELOPPEMENT DE CHALEUR PAR L'ACTION CHIMIQUE.—M. *Hess* (1) a continué ses expériences sur le dégagement de la chaleur par les actions chimiques (Rapport 1840, p. 18). Il s'est servi en dernier lieu d'un instrument particulier, qui consiste en un cylindre en cuivre, dans lequel on introduit séparément les substances qu'on a l'intention de mêler, puis on ferme le cylindre hermétiquement. Le centre des deux bases de ce cylindre est muni d'un axe, et les côtés sont garnis de feuilles de cuivre en saillie. On plonge ce cylindre dans un bain d'eau dont on connaît d'avance la quantité et la température ; il repose au fond du vase par un de ses axes, tandis qu'à celui qui ressort est fixé une manivelle pour lui donner un mouvement de rotation, dont le but est de mêler les corps qu'il renferme. On observe la température du bain au moyen d'un thermomètre sensible, et l'on détermine le maximum avec précision. Comme les ailes de cuivre adaptées à l'extérieur du cylindre mettent l'eau du bain en agitation pendant que le cylindre tourne, la température du bain est toujours uniforme dans toute sa masse.

M. *Hess* a apporté une correction aux chiffres qu'il avait communiqués dans le Rapport précédent, à cause du changement de capacité pour la chaleur du mélange, circonstance à laquelle il n'avait pas fait attention au commencement. Il a répété ensuite les expériences sur l'acide sulfurique et l'eau, en se servant du calorimètre que je viens de décrire, et est arrivé à des résultats un peu différents. Je vais retracer ici les anciens résultats, qui ont été corrigés, et les nouveaux :

	Anciens résultats.	Nouveaux résultats.	
SO^3.		304,96	13
H^2O,SO^3.	204,75	194,5	5
$2H^2O,SO^3$.	119,54	116,7	3
$3H^2O,SO^3$.	84,1	77,8	2
$6H^2O,SO^3$.	39,4	38,9	1

Quand on mélange $6H^2O,SO^3$ avec une nouvelle proportion d'eau, il ne se dégage que 38,9 de chaleur, quelle que soit la quantité d'eau employée.

Il a aussi cherché à déterminer la quantité de chaleur qui se dégage, quand on sature un acide par une base, et il a trouvé que cette quantité est sensiblement la même pour l'acide sulfurique, H^2O,SO^3 avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux, ou bien qu'elle correspond aux nombres de son échelle de comparaison qui environnent le nombre 600. Lorsqu'on se sert d'un acide étendu préalablement de plusieurs atomes d'eau, le dégagement de chaleur est plus faible. Mais en ajoutant au nombre trouvé par l'expérience la quantité de chaleur connue, que l'acide a dégagée en se combinant à l'eau, on obtient la même somme qu'avec l'acide concentré H^2O,SO^3. Les expériences avec la chaux donnèrent en moyenne

(1) Pogg. Ann., L. 385.

642,6. Il attribue la cause de cette différence aux 2 atomes d'eau dont le gypse s'empare sous forme d'eau de cristallisation. Une expérience particulière faite avec du gypse anhydre, lui donna un dégagement de chaleur de 57,7, dont la somme 637,7, donne une approximation admissible. Il faut remarquer, à cette occasion, que le sulfate sodique et le sulfate ammonique s'associent aussi de l'eau de cristallisation, mais que dans les expériences de M. *Hess* il n'y avait pas besoin de faire une soustraction, comme pour la chaux.

En saturant l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque, il obtint une quantité de chaleur, 569,1, et avec la soude 568,2. M. *Hess* se propose de poursuivre ses expériences.

Théorie électro-chimique. — Les opinions continuent à être divisées, sur les effets de l'électricité dans les affinités chimiques. M. *Schœnbein* (1), envisageant la théorie électro-chimique comme erronée, a essayé de la récuser.

Voici les propositions d'où il part :

1° Ni l'électricité statique, ni le courant qu'elle engendre ne sont capables d'altérer les propriétés d'un corps ; d'où il résulte que les bases sur lesquelles repose la théorie chimique telle que *Davy* et *Berzélius* l'ont énoncée, sont erronées.

2° Les changements que certains métaux paraissent éprouver sous l'influence d'un courant électrique, proviennent de corps qui se forment sous l'influence du courant et qui se déposent sur les métaux.

3° La condition *sine qua non*, en vertu de laquelle des métaux oxydables plongés dans l'eau sont préservés de l'action de l'oxygène qui s'y trouve dissous, par la présence de métaux encore plus oxydables qu'eux, consiste en un circuit électrique formé entre le liquide et les métaux.

Ces bases montrent à elles seules que M. *Schœnbein* n'a pas saisi l'esprit de la théorie électro-chimique, ce qui devient encore plus évident par la preuve expérimentale qu'il expose en commençant, savoir, que si l'on plonge du zinc et du fer dans des verres séparés, renfermant de l'eau airée, et qu'on les mette en communication par un conducteur en dehors du vase, sans réunir les aiguilles, le fer s'oxyde tout aussi bien que s'il n'était pas en communication avec le zinc ; ne pas voir que c'est ce qui doit arriver selon la théorie électro-chimique telle que *Davy* et moi l'avons exposée, prouve qu'on n'a pas saisi cette théorie.

J'ai toujours été étonné que ceux qui cherchent à réfuter cette vue théorique, ne la considèrent jamais dans son ensemble complet, tant sous le rapport physique que sous le point de vue chimique, mais qu'ils s'attachent à une question de détail, dont ils ne peuvent pas concevoir la dépendance d'avec la vue théorique. J'ai été bien plus étonné encore

(1) Journal für practische Chemie, xx, 129.

de voir des savants à la fois admettre la théorie électro-chimique, et contester la théorie du contact, sans apercevoir que l'une ne peut exister sans l'autre. M. *Faraday* (1), qui se déclare ouvertement partisan de la théorie électro-chimique, a cherché dernièrement, dans la 17e série de ses expériences sur l'électricité, à déterminer l'origine de l'électricité dans les phénomènes hydro-électriques, et est arrivé au résultat, que l'électricité par contact n'existe pas, et que « ce serait contraire à toute probabilité et analogie naturelle, que deux particules mises en contact, dussent prendre des états électriques opposés, et acquérir la propriété de se *décharger mutuellement* (*discharge these states one to the other*), mais en conservant cependant le même état dans lequel elles étaient auparavant. » M. *Faraday* a certainement raison; mais qui est-ce qui a saisi de cette manière l'électricité par contact?

COHÉSION DES LIQUIDES. — M. *Kopp* (2) a fait quelques essais dans le but de déterminer la cohésion des liquides. Il a fait usage d'une petite cloche de verre très-mince, d'environ 2 pouces de diamètre, très-peu haute et usée à l'ouverture. Sa partie supérieure était munie d'une boucle qui permettait de la prendre sur une balance, de manière que le bord usé fût parfaitement horizontal. La cloche étant pleine d'un certain liquide et renversée dans ce même liquide, il la plaça de manière qu'elle devînt tangente à la surface, et détermina ensuite le poids qu'il fallait pour l'en séparer. Ce poids se composait du poids de la cloche, de celui du liquide qu'elle renfermait, du poids du liquide qui s'était attaché en dehors, de l'adhésion du bord de la cloche pour le liquide et enfin de la cohésion de la colonne liquide qu'il s'agissait de rompre; en retranchant du poids total tous les poids précédents déterminés par des expériences spéciales, la différence donna le poids nécessaire pour vaincre la cohésion du liquide. Il obtint par un grand nombre d'expériences des résultats si approchés les uns des autres qu'il crut pouvoir se fier à sa méthode. Il n'a soumis à l'expérience que trois liquides, et a trouvé que pour un pouce carré parisien la cohésion

de l'eau. . . . . à + 16° est de 5,676 grammes.
de l'alcool. . . de 0,840. . à + 16° est de 2,565 grammes.
de l'huile de colza de 0,917, p. sp à + 19° est de 2,816 grammes.

POIDS SPÉCIFIQUE DES GAZ PERMANENTS ET DES GAZ COERCIBLES ET LEURS RAPPORTS AVEC LES VOLUMES DE LEURS ÉLÉMENTS.—M *Poggendorff* (3) a dressé un tableau du poids spécifique, des corps gazeux connus, du rapport de leur volume avec le poids atomique et du volume des éléments des gaz simples et des gaz composés. Ce tableau est d'une

(1) L. and E. Phil. Mag., XVI, 336.
(2) Ann. der Chemie und Pharm., XXXV, 230.
(3) Pogg. Ann., XLIX, 416 et 601.

grande utilité pratique pour les chimistes, il comprend 256 corps gazeux et est sous ce rapport trop étendu pour être exposé dans cet ouvrage.

EXOSMOSE MÉCANIQUE. — M. *Jeffreys* (1) a décrit sous le nom d'exosmose mécanique, un phénomène très-intéressant qui mérite toute attention, s'ils se confirme. Il a établi aux Indes-Orientales une fabrique d'eaux minérales artificielles, et s'est servi pour les renfermer de bouteilles faites d'une espèce d'argile cuite et confectionnées à l'endroit même. Ces bouteilles, convenablement cuites, contenaient parfaitement le gaz que l'on comprimait dans l'eau, et qui montait à 12 fois le volume de l'eau, ce qui correspond à la pression de l'atmosphère. Cette eau renfermait pour 20 onces $\frac{1}{2}$ à 1 $\frac{1}{2}$ grain de carbonate sodique. Lorsque ces bouteilles n'avaient été que peu cuites, c'est-à-dire simplement rougies au feu, elles laissaient pénétrer l'eau et le gaz au bout de fort peu de temps, à travers leur masse. Lorsqu'elles étaient mieux cuites, le gaz s'échappait dans l'eau jusqu'à ce qu'il en résultât une moindre pression dans l'intérieur; mais lorsqu'elles étaient presque suffisamment cuites, sans cependant l'être tout à fait assez, il s'est présenté le singulier phénomène que l'eau s'était échappée au travers des pores, s'était évaporée à la surface extérieure, en laissant une efflorescence de carbonate sodique, et que le gaz qui était resté dans la bouteille avait produit un bruit très-fort lorsqu'on la déboucha.

Lorsqu'on détruisit une de ces bouteilles par un coup de marteau, les morceaux furent projetés à l'entour avec une violente explosion.

PRÉCIPITÉS AMORPHES. — M. *Mitscherlich* (2) s'est occupé de l'état des précipités amorphes sur lesquels nous avons mentionné quelques expériences de MM. *Ehrenberg* et *Link* dans le Rapport précédent, p. 1.

Voici ce que M. *Mitscherlich* a communiqué sur ce sujet : « Les précipités qui naissent dans des liquides, sont formés de cristaux plus ou moins grands, ou de petites sphères accolées, ou de masses agrégées dont les plus petites parties ne se réunissent pas sous forme de cristaux, mais restent ensemble et ne sont séparées que par une couche mince de liquide, analogue à cette couche mince qui retient ensemble deux lames de verre. Sous le microscope, ces masses peuvent se présenter sous forme de flocons, de lambeaux, de formations granuleuses ou gélatineuses, et sont tendres et flexibles tant qu'on les maintient dans le liquide; si elles perdent l'eau qui les retient ensemble, elles se séparent et se réduisent en poudre, ou se dessèchent en masses vitreuses. A l'état humide, elles ont les propriétés physiques des matières animales ou végétales fraîches, de sorte que, contrairement à l'opinion ordinaire, il existe des formations de ce genre aussi bien dans la nature inorganique que dans la nature organique. »

(1) L. and E. Phil. Mag., XVI, 10.
(2) Pogg. Ann., XLIX, 405.



PROPRIÉTÉS DE CERTAINS CORPS DE FAVORISER LA COMBUSTION. — On sait que différents corps possèdent la propriété de favoriser la combustion lente dans l'air d'un corps carbonisé, jusqu'à ce qu'il soit entièrement consumé.

M. *Marbach* (1) a fait un grand nombre d'expériences pour déterminer les corps, qui favorisent la combustion et les corps qui l'empêchent ou s'y opposent. Dans ce but, il étendait le corps qu'il examinait sur du papier qu'il allumait, et dont il éteignait la flamme en laissant le charbon se consumer lentement. Des feuilles d'or et d'argent qu'on fixe sur du papier avec de la colle d'amidon très-claire, entretiennent cette combustion de la partie charbonnée jusqu'à ce qu'elle soit incinérée; mais les feuilles d'or et d'argent faux en arrêtent la combustion dès que la flamme est éteinte. Des copeaux très-fins de plusieurs antres métaux, que l'on étend sur le papier, entretiennent l'ignition du charbon, même ceux de métaux qui fondent ou s'oxydent. La poussière de tous les sulfures métalliques agit contrairement, excepté la galène, qui entre elle-même en ignition. Les sels sont en général contraires à cette ignition : cependant les sulfates potassique, plombique et cuivrique; les chlorures platinique, plombique et cuivrique; les phosphates potassique, sodique, zincique, plombique et niccolique y font exception. Les sels organiques favorisent généralement l'ignition par la combustion qu'ils éprouvent eux-mêmes. Quelques oxydes la favorisent, d'autres l'empêchent.

MÉTALLOÏDES; LEURS COMBINAISONS ENTRE EUX. CORPS NOUVEAU ISUPPOSÉ QUI ACCOMPAGNE L'EAU SOUS FORME D'UNE COMBINAISON NCONNUE.—Tout le monde sait que l'électricité qui s'échappe dans l'obscurité, sous forme d'aigrette lumineuse, d'une pointe mise en communication avec le conducteur d'une forte machine à friction, répand une odeur qui rappelle celle du phosphore qui fume et luit dans l'air. On remarque la même odeur après la décharge d'une forte batterie électrique; des bâtiments entiers, tels que des églises, en sont remplis après un coup de foudre. La cause de cette odeur est inconnue, et a été rarement l'objet d'investigations. M. *Schœnbein* (2) a entrepris une recherche à cet égard, et a montré que l'on peut communiquer cette odeur à de l'eau, au moyen de l'action décomposante d'un fort appareil hydro-électrique, et surtout au moyen de celui de M. *Grove*, en se servant d'électrodes d'or ou de platine. L'eau ainsi que les gaz qui s'en dégagent acquièrent cette odeur et peuvent la garder long-temps, pourvu qu'on les conserve dans des vases bien fermés. Cette odeur dépend donc d'une cause matérielle, et ne provient pas d'une irritation accidentelle des nerfs olfactifs par l'électricité.

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 144.
(2) Pogg. Ann., L, 616.

Aucun autre métal, hormis l'or et le platine, ne possède la propriété de produire cette odeur. Elle se dégage en moindre abondance dans une eau parfaitement pure ; mais au contraire on en obtient davantage quand on augmente la conductibilité de l'eau en lui ajoutant de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique chimiquement pur (c'est-à-dire dégagé de tout gaz nitreux et d'acide chlorhydrique), du sulfate sodique, du phosphate et nitrate potassique. Elle n'apparaît point dans de l'eau qui renferme des sels haloïdes en dissolution, ou des acides à un degré d'oxydation inférieur, ou des oxydes qui ont une grande tendance à s'oxyder davantage. Quand la liqueur est partagée de telle manière que la portion électropositive est entièrement séparée de la partie électronégative, on ne trouve la matière odorante que dans les parties de la liqueur qui environnent l'électrode positif, et dans le gaz oxygène qui se dégage de ce dernier, mais point du tout autour de l'électrode négatif, ni dans l'hydrogène qui s'en dégage. Il paraît donc que le corps odorant se range parmi les corps électronégatifs, et que le courant électrique le sépare d'un corps électropositif avec lequel il forme une combinaison inodore. M. *Schœnbein* n'a pas trouvé dans ses expériences qu'il se dégageât d'autre corps électropositif que l'hydrogène. Lorsqu'on chauffe en vase clos la liqueur odorante, son odeur disparaît, mais elle reparaît par le refroidissement. Ni l'or, ni le platine ne dégagent la matière odorante quand la température est au-dessus de la température ordinaire. La raison pour laquelle d'autres métaux que l'or et le platine ne dégagent pas cette matière odorante, paraît être que ces métaux se combinent avec elle. C'est pour la même raison que des corps susceptibles de passer à un degré supérieur d'oxydation ne la produisent pas, car elle y reste en combinaison. Il en est probablement de même des sels haloïdes dont le corps halogène ou se sépare plus facilement, ou entre en combinaison avec le nouveau corps. On l'obtient quelquefois dans une solution d'hydrate potassique, mais pas toujours. L'acide sulfurique étendu de cinq à six fois son poids d'eau est le mélange le plus favorable pour obtenir ce corps, quoique le cas se soit présenté où il ne s'est pas dégagé.

Lorsqu'on a dans un flacon de l'oxygène et cette matière odorante à l'état de gaz, l'odeur en disparaît rapidement quand on introduit dans le flacon quelques gouttes de mercure, ou du charbon, du fer, de l'étain, du plomb, de l'arsenic, du bismuth, ou de l'antimoine très-divisés, et qu'on agite. Elle est probablement absorbée, et entre en combinaison avec ce corps. La poussière de fer et de charbon exerce l'action la plus rapide. La destruction de l'odeur s'opère plus lentement par les sels au premier degré d'oxydation. Lorsqu'on introduit une lame d'or ou de platine pur, bien sèche et froide, dans le gaz oxygène odorant, elle acquiert la propriété de donner naissance à un courant hydro-électrique avec une

autre lame d'or ou de platine bien pur, et elle joue le rôle de l'élément électropositif. Ce courant est cependant de courte durée ; mais si au lieu d'employer la lame immédiatement après qu'elle a acquis sa propriété, on la laisse quelque temps à l'air, elle conserve son pouvoir pendant quelques heures avant de rentrer dans son état primitif. Cette propriété disparaît sur-le-champ dans l'hydrogène ; et l'oxygène, qui a été préalablement privé de la matière odorante en le secouant avec de la poussière de charbon ou du fer, ne possède plus la faculté de la reproduire.

Comme il se présente absolument le même phénomène lorsqu'on plonge ces métaux pendant un certain temps dans une atmosphère qui renferme du chlore ou du brôme, M. *Schœnbein* se croit autorisé à conclure que l'eau renferme une petite quantité d'un corps composé, dans lequel l'hydrogène est probablement combiné avec un corps particulier, peut-être un corps simple appartenant à la classe des corps halogènes, et qui, à l'état isolé, possède l'odeur que produit l'électricité qui s'échappe d'une pointe. Dans cette supposition, et dans le cas où cette supposition se confirmerait plus tard, il propose de nommer cet élément *ozone*, de ὄζω, je sens. Il espère, par des expériences réitérées, pouvoir réussir à produire ce corps en quantité plus considérable, et croit que la meilleure manière de l'obtenir sera de le recueillir sur du mercure.

Gaz nitrogène ; méthode facile pour l'obtenir. — M. *Lubekind* (1) a fait parvenir à notre connaissance une méthode très-simple de produire le gaz nitrogène. Elle consiste à chauffer au rouge du nitrate sodique (le salpêtre du Chili du commerce) jusqu'à ce qu'une petite quantité soumise à l'épreuve donne une forte réaction alcaline. Il est dès lors transformé en nitrite sodique.

On dissout la masse dans l'eau, et on la mêle avec une dissolution de sel ammoniac. Il se forme dans la liqueur du chlorure sodique et du nitrite ammonique, dont le dernier possède la propriété connue de se transformer par l'ébullition en eau et gaz nitrogène qui s'échappe avec effervescence et qu'on peut recueillir.

Acide nitreux. — On sait que lorsqu'on traite l'acide nitreux par l'eau, il se décompose en grande partie en acide nitrique et oxyde nitrique ; et que lorsqu'on tâche de se procurer de cette manière des nitrites en ajoutant une base, on obtient encore plus d'oxyde nitrique et presque du nitrate de cette base.

M. *Fritzsche* (2) a prouvé qu'il n'en est point de même lorsqu'on fait absorber les vapeurs d'acide nitreux par une base solide, telle que l'oxyde plombique délayé dans très-peu d'eau, ou bien par une solution concentrée de potasse ou de soude ; on obtient même une grande quantité

(1) Archiv. der Pharmacie, XXI, 311.
(2) Jour. für pr. Chemie, XIX, 179.

de nitrite barytique en recueillant les vapeurs de l'acide dans de l'eau de baryte. Dans ce but, on peut se procurer l'acide nitreux, ou par l'acide nitrique rouge, ou par 1 partie d'amidon et 10 parties d'acide nitrique de 1,3 poids spécifique.

SOUFRE ; ISOLEMENT DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX. — Jusqu'ici, il était généralement admis que l'acide hyposulfureux, $S^2 O^2$, ne pouvait pas exister sans être combiné à une base, et que, lorsqu'on le sépare d'une base dans l'eau, il se décompose en acide sulfureux et soufre qui se précipite. MM. *Persoz* et *Langlois* (1) ont réussi dernièrement chacun séparément à l'isoler. M. *Persoz* précipite une dissolution d'hyposulfite sodique par de l'acétate ou par du nitrate plombique, et, après avoir bien lavé le précipité, il le décompose, en suspension dans l'eau, par de l'hydrogène sulfuré. Il prétend de plus que l'acide hyposulfureux se forme en abondance par la décomposition réciproque de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique au contact de l'eau. M. *Langlois* décompose le sel potassique par de l'acide hyperchlorique qui précipite de l'hyperchlorate potassique, et laisse de l'acide hyposulfureux en dissolution dans l'eau. Dans ces deux méthodes, on évapore la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse dans le vide et sur l'acide sulfurique. On peut aussi l'évaporer à l'aide d'une douce chaleur; mais il commence à se décomposer quand la concentration est assez avancée. L'acide concentré possède une saveur très-acide et amère, mais il ne ronge pas comme l'acide sulfurique; il attire l'humidité de l'air, et perd ainsi peu à peu de sa concentration. Il se décompose à + 80° en soufre et acide sulfureux. La dissolution aqueuse de cet acide précipite les sels plombique, argentique, mercurique, et platinique, tout comme le fait un hyposulfite alcalin. Les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et chlorique le décomposent immédiatement, les premiers en vertu de la force catalithique, et les derniers, en outre, en vertu d'une action chimique. L'acide hyperchlorique ne le décompose pas.

SULFATE D'OXYDE NITRIQUE. Dans le rapport précédent, page 30, j'ai mentionné les expériences de M. *H. Rose* sur une combinaison inconnue, jusqu'alors, entre l'acide sulfurique et l'oxyde nitrique, $N^2 O^2 + SO^3$. M. *Adolphe Rose* (2) et M. *de La Provostaye* (3) ont fait de nouvelles recherches sur ce corps. Le premier a examiné la combinaison qui reste dans le résidu après la distillation d'un acide sulfurique qui renferme de l'acide nitrique. Il trouva que le premier produit qui passe à la distillation est un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, que plus tard, il ne passe que de l'acide sulfurique pur, et qu'en arrêtant la distillation

(1) Pogg. Ann., L, 312
(2) Ibid., XL, 161.
(3) Ann. de Ch. et de Ph., LXIII, 362.

lorsque les deux tiers ont passé, on obtient un résidu qui renferme une dissolution de la combinaison d'acide sulfurique et d'oxyde nitrique. M. *A. Rose* a tâché, par des réactions chimiques, de déterminer le degré d'oxydation du nitrogène que renferme le résidu. Il remarqua que lorsqu'on ajoute un peu d'acide nitrique à de l'acide sulfurique pur, qu'on verse goutte à goutte dans ce mélange une dissolution étendue de bichrômate potassique, et qu'on agite bien, le mélange prend peu à peu une couleur jaune par l'acide chromique mis en liberté.

Mais lorsqu'on traite le résidu de la distillation susmentionnée de la même manière, il naît peu à peu une couleur verte, qui prouve la présence d'un degré d'oxydation inférieur du nitrogène, qui a été transformé en acide nitrique aux dépens de l'acide chromique, qui lui-même a passé à l'état de sulfate chromique. On peut aussi se servir à cet effet d'hypermanganate potassique; mais il faut alors préalablement ajouter à l'essai six fois son poids d'eau, et ne l'examiner qu'après le refroidissement. En versant goutte à goutte ce sel rouge dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, ce dernier passe au rouge; mais en répétant cette expérience avec le résidu de la distillation dont il a été question, le mélange devient incolore, parce qu'il se forme de l'acide nitrique et du sulfate manganeux.

Il est donc évident que la combinaison renfermait un degré d'oxydation inférieur à l'acide nitrique; la question revient à savoir si l'on avait de l'oxyde nitrique ou bien de l'acide nitreux. Les expériences de M. *H. Rose* ont montré que l'eau décompose cette combinaison avec dégagement d'oxyde nitrique; mais il en est de même avec l'acide nitreux concentré qu'on étend avec de l'eau. Si c'est la décomposition de l'acide nitreux qui est la cause du dégagement de l'oxyde nitrique, il devra rester de l'acide nitrique dans la liqueur; si, au contraire, l'acide sulfurique est combiné avec l'oxyde nitrique, ce dernier sera chassé sans laisser de combinaison nitrique après lui, et le mélange n'aura plus la propriété de produire avec le sulfate ferreux la réaction si sensible connue de tout le monde.

Pour décider la question, on étendit une demi-once du résidu de la distillation avec de l'eau (probablement bouillie préalablement) tant que celle-ci dégagea de l'oxyde nitrique; on partagea ensuite le mélange en deux parties égales; on ajouta à l'une d'elles une seule goutte d'acide nitrique pur, et on les porta toutes deux à l'ébullition pendant quelques instants pour chasser l'oxyde nitrique que la liqueur aurait pu retenir. On mélangea les deux portions séparément avec parties égales d'acide sulfurique pur, parce que, sans cette précaution, il arrive que des traces d'acide nitrique ou d'oxyde nitrique échappent à la réaction; puis on y versa une dissolution concentrée de sulfate ferreux. La portion qui avait été traitée par une goutte d'acide nitrique produisit la coloration brune,

qui indique la présence de l'acide nitrique ou celle d'un oxyde du nitrogène ; l'autre portion resta incolore.

M. *Adolphe Rose* répéta cette expérience avec le sulfate d'oxyde nitrique anhydre décrit par M. *H. Rose*, et parvint au même résultat. Il produisit ensuite cette combinaison en faisant passer du gaz oxyde nitrique sec dans de l'acide sulfurique concentré. Ce dernier absorba le gaz avec facilité, sans grand dégagement de chaleur ; il déposa sur les bords de petits cristaux que l'on a redissous dans la liqueur en l'agitant et elle s'épaissit de plus en plus. L'acide se colora d'abord en bleu-clair, puis en bleu-foncé, et finalement, lorsqu'il était entièrement saturé, il se prit en une masse cristalline, incolore, fondant facilement à l'aide de la chaleur, et se figeant de nouveau par le refroidissement.

En faisant passer de l'acide nitreux dans de l'acide sulfureux concentré, il y avait également absorption, et l'on obtint une liqueur jaune-verdâtre qui, abandonnée à elle-même, déposa une masse incolore et cristalline, que l'on sépara de l'eau-mère par la décantation, et qu'on sécha sur de la porcelaine non vernie dans le vide sur de l'acide sulfurique. Cette combinaison, ainsi que celle obtenue directement par l'oxyde nitrique, se comportèrent comme le sulfate d'oxyde nitrique lorsqu'on les soumit aux réactions dont il a été question, tandis que l'eau-mère de la dernière expérience produisit constamment une réaction avec le sulfate ferreux, malgré la quantité d'eau qu'on lui ajouta, et quel que fût le temps pendant lequel on prolongeât l'ébullition. D'où il suit que dans cette dernière expérience l'acide nitreux a été décomposé en oxyde nitrique et acide nitrique en vertu de l'affinité de l'acide sulfurique pour l'oxyde nitrique.

Lorsque M. *de La Provostaye* travaillait sur ce sujet, il ignorait les expériences de MM. *Rose*. Il produisit la nouvelle combinaison en mélangeant de l'acide sulfureux, condensé par un mélange froid artificiel, avec le produit de la distillation du nitrate plombique sec dans une cornue et condensé de la même manière, fermant à la lampe le tube qui renfermait le mélange et l'abandonnant à lui-même pendant trois jours. Le tube se rompit plusieurs fois avec explosion. Lorsqu'il n'arrivait pas d'accident, on trouvait une masse cristalline dans un liquide qui ne s'était pas encore pris en masse. En ouvrant le tube fermé, il y avait toujours une petite explosion, et la partie liquide disparaissait au bout de peu de temps. Le résidu cristallisé que laissait le liqui 'e après sa disparition produit encore quelques vapeurs rutilantes quand on le chauffe à + 120°. Il fond à + 217° et distille inaltéré à une température supérieure, comme l'a montré M. *Rose*. Il cristallise par le refroidissement, et cela d'autant plus distinctement que le refroidissement est plus rapide. Les cristaux paraissent être des prismes droits rectangulaires.

M. *de La Provostaye* détermina par l'analyse la quantité de soufre

27,18 p. c., et la quantité de nitrogène 11,79, p. c., qu'il renferme, il envisagea le reste comme étant de l'oxygène. On peut en déduire la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Soufre. . . .	27,18	2	27,18
Nitrogène. . .	11,79	2	11,96
Oxygène. . .	61,03	9	60,86

qui conduit à la formule $N^2O^3 + 2S^3$. Celle-ci diffère de celle de M. *Rose*, $N^2O^3 + 2SO^3$, par 1 atome d'oxygène. Le chimiste français, guidé par la théorie des subtitutions de M. *Dumas*, d'après laquelle 1 atome de N^2O^4 est équivalent avec 1 atome d'oxygène, croit qu'il est plus probable d'envisager ce corps comme étant composé d'un atome d'acide sulfurique anhydre et d'un second atome d'acide sulfurique dans lequel 1 atome d'oxygène a été substitué par 4 atomes d'oxygène et 2 atomes de nitrogène = $SO^3 + SO^2,N^2O^4$.

Chacun pourra à son gré et suivant son goût choisir celle de ces deux formules qu'il trouvera plus plausible.

J'ajouterai quelques remarques relatives à la différence des deux résultats analytiques. Il est évident qu'il est question du même corps. Voici les circonstances qui parlent en faveur des résultats de M. *de La Provostaye*. Il paraît, d'après la description, que son analyse a été faite avec beaucoup de soin; en outre, il a déterminé quantitativement et le soufre et le nitrogène, quoique pour ce dernier l'analyse ne lui ait réussi qu'une seule fois sur quatre analyses. On peut ajouter a cela, d'après les essais de M. *Rose*, que le nouveau corps produit, par son contact avec l'alcool, du nitrate éthylique, dans lequel on ne peut expliquer la formation de l'acide nitreux si l'on n'admet pas simultanément la formation de l'acide sulfureux; aucune mention n'a été faite néanmoins, relativement à cette circonstance.

Des arguments encore plus décisifs parlent en faveur de la formule de M. *Rose* : 1° sa méthode de préparation, à laquelle on objectait cependant que l'oxygène de l'air qui se trouvait dans l'appareil avant l'opération, était entré comme élément dans la combinaison; mais cette quantité est si minime, qu'elle ne peut pas être prise en considération : cette objection ainsi que la conclusion s'appliquent également à la préparation indiquée par M. *Rose*, au moyen de N^2O^3 et de H^2O,SO^3 ; 2° ses essais de réaction qui prouvent qu'il ne reste aucune trace d'acide nitrique, après avoir chassé l'oxyde nitrique tant par la chaleur qu'en étendant la liqueur avec de l'eau; enfin 3° sa détermination de la quantité d'acide sulfurique contenue dans la combinaison, dont la moyenne de quatre expériences est 71,64 p. 100 (le résultat le plus faible était 68,94, et le résultat le plus fort 74,64 p. 100), tandis que la quantité calculée, d'après la formule, est 72,67. Le chimiste français, au contraire,

n'obtint pas au delà de 67,715 p. 100 d'acide sulfurique (c'est-à-dire précisément la quantité que la théorie prescrit d'après sa formule), ce qui s'explique facilement par la grande tendance de ce corps de se combiner avec l'eau, et la difficulté de peser la quantité qu'on veut soumettre à l'analyse avant qu'il se soit modifié.

M. *de La Provostaye* et M. *Rose* s'accordent à envisager le corps cristallin qui se forme dans la fabrication de l'acide sulfurique, et qui au premier moment de sa découverte semblait mettre au jour la véritable théorie de cette fabrication, comme n'étant autre chose que le composé en question, dont la formation peut bien être une conséquence de la réaction de l'acide sulfureux sur les vapeurs d'acide nitrique ou d'acide nitreux, mais qui, cependant, n'est qu'un produit accessoire parfaitement indifférent à l'opération.

Combinaison cristallisée d'hydrogène sulfuré et d'eau. — M. *Wœhler* (1) nous a appris que lorsqu'on produit de l'hydrogène sulfuré, au moyen d'acide sulfurique et de sulfure de fer, dans l'une des extrémités d'un tube courbé, tandis qu'on le condense à l'autre extrémité, il se dépose dans cette dernière des cristaux incolores; et que si l'on casse l'extrémité du tube, il y a explosion, que les cristaux persistent sur les parois intérieures du tube, mais qu'ils ne tardent pas à disparaître accompagnés d'un violent dégagement d'hydrogène sulfuré. Il a réussi à obtenir ces cristaux en saturant avec de l'hydrogène sulfuré de l'alcool maintenu à une température —18°. On peut également s'en procurer en saturant de l'éther acétique à la température indiquée par de l'hydrogène sulfuré, mais ils se détruisent toujours avec dégagement de gaz sulfhydrique dès que la température s'accroît de quelques degrés au-dessus de — 18°.

Phosphore; substances qui l'empêchent de luire dans l'air.— On sait que le phosphore ne luit pas dans l'air qui renferme certaines substances telles que l'éther, le naphte, l'essence de térébenthine, l'hydrogène sulfuré, le gaz oléfiant et le chlore, même lorsqu'elles y sont répandues en très-petite quantité. M. *Vogel le jeune* (2), vient d'ajouter à leur nombre le sulfide carbonique, la créosote, l'eupione et l'acide sulfureux. Le brôme répandu dans l'air n'empêche pas le phosphore de luire. Cette propriété du phosphore le rend impropre pour absorber l'oxygène d'un mélange de gaz.

Phosphore blanc. — Dans les Rapports 1835, p. 71, et 1838, p. 96, éd. s., j'ai rendu compte des expériences qui avaient été faites sur la masse blanche du phosphore, qui se forme lorsqu'on conserve longtemps le phosphore sous l'eau et surtout si on l'expose à la lumière so-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxiii, 125.
(2) Journ. für pr. Chem., xxix, 391.

laire. M. *Pelouze* trouva que cette masse était une combinaison de phosphore et d'eau. M. *Rose* montra que l'eau était à l'état hygroscopique et que le phosphore se trouverait être dans une autre modification ; et M. *Mulder* remarqua que lorsqu'on expose de l'oxyde de phosphore à l'action de l'hydrogène phosphoré il se transforme en un corps d'une nature analogue, d'où il conclut que la masse blanche pouvait être une combinaison d'oxyde, de phosphore et d'hydrogène phosphoré en telle proportion qu'elle donne naissance à de l'eau et du phosphore pur, lorsqu'on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique. M *Marchand* (1) a soumis ce sujet à un nouvel examen, et a montré que la donnée de M. *Rose* est la véritable, tandis que la combinaison de M. *Mulder*, qui ressemble parfaitement au phosphore blanc, se comporte tout à fait différemment sous l'influence de la chaleur. Il n'a cependant point fait connaître les phénomènes particuliers qui se présentent quand on élève la température.

ACIDE PHOSPHORIQUE HYDRATÉ.—M. *Péligot* (2) a examiné les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'eau. A la surface d'un acide phosphorique sirupeux, conservé pendant fort long-temps dans un flacon, il s'était formé une couche de cristaux, et au fond du vase il se trouvait une masse cristalline, grenue, analogue au sucre de raisin. La couche sirupeuse intermédiaire avait une densité de 1,7. Il sépara avec soin ces deux cristallisations différentes, les dépouilla de l'acide sirupeux et les mit sécher dans le vide sur de la porcelaine non vernie. Il combina ensuite des quantités déterminées de ces cristaux avec des quantités également déterminées d'oxyde plombique, mais toutefois plus considérables qu'il ne le fallait pour saturer l'acide, et calcina la masse, ce qui chassa l'eau. La couche supérieure, composée de cristaux plus distincts, donna, d'après deux expériences concordantes, 28,4 p. 100 d'eau, ce qui correspond à $3H^2O + P^2O^5$; cette formule répond elle-même à 27,442 d'eau. La couche grenue inférieure donna dans trois expériences 22,2, 23,2 et 23,7 p. 100 d'eau. Le dernier de ces résultats correspond à la formule $5H^2O + 2P^2O^5$; mais comme ces expériences doivent nécessairement renfermer une cause d'erreur, en ce que l'acide sirupeux ne peut pas être enlevé en totalité de cette masse grenue, il était impossible qu'elles pussent conduire à la quantité d'eau que la combinaison devrait renfermer d'après la théorie : ces cristaux grenus doivent donc renfermer la combinaison qui s'en rapproche le plus $2H^2O + P^2O^5$, dans laquelle la quantité d'eau d'après la théorie est 20,136 p, 100. Il est à regretter que l'acide sirupeux, qui devait nécessairement être à un certain degré d'hydratation après la séparation des cristaux, n'ait pas été aussi examiné séparément.

L'acide phosphorique anhydre traité par un peu d'eau et d'acide nitri-

(1) Journ. für pr. Chem., xx, 506.

(2) Ann. de Ch. et de Ph., LXXIII, 206.

que, et chauffé ensuite au rouge-obscur, donna dans quatre expériences de 12,5 à 15,5 p. 100 d'eau; résultat qu'on peut traduire par la formule $H^2O + P^2O^5$, qui suppose 10,94 p. 100 d'eau. M. *Péligot* ajoute qu'il ne peut pas expliquer pourquoi ses expériences lui ont donné un excès d'eau, car il était impossible que cette dernière eût été absorbée pendant les pesées. Mais il est évident que la cause consiste en ce qu'on ne peut jamais dépouiller la combinaison dont on s'occupe de la combinaison suivante qui renferme une plus grande quantité d'eau.

Sulfures de phosphore. — M. *Dupré* (1) a produit deux combinaisons de soufre et de phosphore dans des proportions déterminées. La manière dont il s'est procuré ces combinaisons consiste à fondre ces deux corps en proportions déterminées sous une couche d'huile de naphte rectifiée et séchée par du chlorure calcique. On ne peut pas employer à cet effet l'huile de térébenthine, purifiée de la même manière, parce qu'elle éprouve une modification de la part du phosphore, ce qui n'est pas le cas pour l'huile de naphte.

Lorsqu'on fond le poids d'un atome double de phosphore pur avec le poids d'un atome simple de soufre pur, on obtient P^2S, qui est liquide à la température ordinaire, d'un jaune clair, diaphane, gluant, fumant à l'air, luisant dans l'obscurité, mais moins fortement que le phosphore, et dont le poids spécifique est de 1,80. Quand on l'expose pendant longtemps à une température de — 10°, il se fige, et ne se liquéfie de nouveau qu'à la température de + 5° ou + 6°. Il s'enflamme facilement à l'air par une faible élévation de température. On peut le conserver sous du naphte privé d'eau, mais dans l'eau il s'oxyde.

Si l'on prend une plus grande proportion de soufre, il se dépose plus tard un corps cristallin qu'on peut obtenir isolé en le pressant sous du naphte dans une peau de chamois. Ces cristaux présentent des facettes de clivages bien distinctes. Lorsqu'on fond ensemble le poids d'un atome simple de phosphore et celui de 3 atomes de soufre, on n'obtient que la combinaison cristalline; mais il est difficile d'obtenir des cristaux distincts si le refroidissement ne s'opère pas excessivement lentement. On se procure aisément cette combinaison en cristaux bien déterminés en fondant ensemble 10 grammes environ de soufre et 15 grammes de phosphore, et abandonnant la masse fondue à un refroidissement très-lent. On obtient ainsi des cristaux jaune-clair, transparents, d'un poids spécifique de 2,02. Ils fument faiblement à l'air et luisent beaucoup moins dans l'obscurité que le phosphore. Ils fondent à une température supérieure à + 30°, et ne sont pas encore parfaitement liquides à + 100°; ils ne s'enflamment pas à l'air à cette dernière température. Ils sont sans action sur l'eau. Par l'analyse au moyen de l'acide nitrique, dont les détails

(1) Ann. de Ch. et de Ph., LXXIII, 435.

n'ont pas été communiqués, ils ont conduit à la formule $P + 3S = P^2S^3$.

Je ferai remarquer à cette occasion que M. *Mitscherlich* (1) a décrit les cristaux qui se déposent du sulfure de phosphore comme étant du phosphore pur, entièrement de la même forme que les cristaux qui se déposent d'une dissolution de phosphore dans le chlorure de phosphore et dans une dissolution chaude de phosphore dans le naphte. Si les données de M. *Dupré* sur le poids spécifique, la fusibilité, la température à laquelle ils prennent feu, etc., etc., sont exactes, il est évident que les cristaux qu'il a obtenus n'étaient pas du phosphore pur, mais bien une combinaison de soufre. D'un autre côté, M. *Mitscherlich* devait avoir obtenu ses cristaux d'un sulfure de phosphore qui renfermât plus de phosphore que P^2S; mais il dit expressément qu'il les a obtenus de la combinaison de 2 parties de phosphore et 1 partie de soufre fondues ensemble sous l'eau; or, ces proportions correspondent d'une manière très-approchée à 1 atome de chacun des deux éléments. Cette question exige de nouvelles recherches.

Chlorure d'arsenic dans l'acide chlorhydrique. — M. *Wittstein* (2) a fait observer que l'acide chlorhydrique du commerce renferme du chlorure d'arsenic. Il précipita 25 livres (la livre de 18 1/2 onces) par de l'hydrogène sulfuré et obtint 494 grains de sulfide arsénieux, ce qui correspond à 1 1/6 de grain d'acide arsénieux par once. Il est probable qu'une grande partie du précipité jaune ait été du sulfure stanneux; car il arrive bien souvent que même l'acide qu'on prépare avec plus de soin renferme du chlorure stanneux qui se dépose sous forme cristalline dans l'allonge que les gaz traversent, avant que l'acide ait commencé à se condenser; or l'acide chlorhydrique peut renfermer de l'arsenic par la même raison qu'il renferme de l'étain, si l'acide sulfurique renferme ces métaux, ce qui arrive très-souvent.

M. *Wittstein* a indiqué une méthode très-simple d'enlever l'arsenic d'un acide qui en est souillé, et qui surtout est applicable en grand. On introduit du mercure dans l'acide et on le secoue deux ou trois fois par jour pendant une quinzaine de jours. Le mercure précipite une poudre noir-brunâtre qui est la combinaison connue de mercure, d'arsenic et de chlore (sa composition est indiquée dans le Rapport 1840, p. 95). L'acide chlorhydrique dissout du mercure dans cette opération et renferme du chlorure mercurique; mais en l'abandonnant à lui-même encore pendant quelque temps et le remuant souvent, ce dernier se précipite sous forme de chlorure mercureux.

Fluor. — M. *Knox* (3) a fait une nouvelle tentative d'isoler le fluor, mais sans succès, quand même il croit avoir réussi. Il a essayé de décom-

(1) Son Traité de Chimie, I, 52.
(2) Buchner's Repertorium Z. R., XXII, 323.
(3) L. and E. Phil. Mag., XVI, 192.

poser, à l'aide d'un courant électrique, de l'acide fluorhydrique qu'il croyait anhydre. Il a pris pour pôle négatif un fil de platine et pour pôle positif un morceau de charbon qu'il avait fait bouillir d'abord dans de l'acide chlorhydrique, ensuite dans de l'acide fluorhydrique, et qu'il avait fixé à un fil de platine. Le vase dans lequel il opérait était de spath-fluor, ainsi que le bouchon au travers duquel il avait introduit les conducteurs par des trous particuliers ; il avait suspendu dans l'intérieur de ce vase une lanière de papier de tournesol et une lanière d'or battu. Il fit passer le courant d'une pile de 60 paires (a constant battery) pendant 15 heures à travers l'appareil ; il paraît que les gaz se sont échappés par les ouvertures du bouchon, et qu'ils étaient incolores. Après avoir ouvert le vase, il approcha un corps enflammé vers l'ouverture et produisit une explosion. Le papier de tournesol était décoloré et la feuille d'or était plissée et présentait çà et là de petites boules.

BROME. — M. *Rammelsberg* (1) a fait des efforts infructueux pour préparer l'acide hypobromeux et l'acide hyperbromique. A cette occasion, il a étudié les propriétés de quelques bromates, mais il n'a pas encore fait connaître les détails de ses expériences. Il observa, à cette occasion, la propriété remarquable du bromate ammonique de se décomposer au bout de quelque temps, avec une violente explosion, lorsqu'on l'abandonne à lui-même.

ACIDES BROMHYDRIQUE ET IODHYDRIQUE.—Jusqu'à présent on a généralement été obligé de passer par des détours pour préparer l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, et pour n'obtenir le plus souvent qu'un acide fort étendu d'eau. M. *Grove* (2) a remarqué qu'on peut les préparer de la même manière que l'acide chlorhydrique au moyen de l'acide sulfurique, pourvu qu'on prenne du bromure barytique et de l'iodure barytique.

M. *Deville* (3) a montré qu'on obtient facilement un dégagement uniforme d'acide iodhyrique gazeux en se procurant d'abord, avec les proportions ordinaires de phosphore, d'iode, et un peu d'eau, un acide liquide aussi concentré que possible, et en versant ce liquide sur un nouveau mélange de phosphore et d'iode. L'iode se dissout dans l'acide ; et quand ce dernier est saturé d'acide iodhydrique, il commence à se dégager de l'acide iodhydrique sous forme d'un courant uniforme et continuel qui n'a besoin d'être soutenu par la chaleur que vers la fin de l'opération où il se sublime en même temps $P^2H^6 + J^2$. On doit disposer l'appareil de manière à éviter tous les bouchons, et mettre à leur place des tubes de caoutchouc, car les bouchons absorbent l'acide et se transforment en une bouillie noire.

(1) Monats Beritcht der K. Preus. Acad. der Wissenschaften Dec. 1840, p. 245.
(2) L'Institut. 1840, p. 387.
(3) Ann. de Ch. et de Ph., LXXV, 46.

IODE. COMBINAISON AVEC LE NITROGÈNE. — Dans le rapport de 1859, p. 205, éd. s., j'ai fait mention des expériences de M. *Millon*, en vertu desquelles il est porté à croire que les combinaisons de nitrogène avec le chlore, le brome et l'iode, renferment en outre de l'hydrogène, et qu'elles sont des combinaisons d'amide avec un corps halogène. M. *Marchand* (1) a fait une expérience à cet égard sur l'iodure de nitrogène. Dans ce but, il sécha l'iodure de nitrogène, bien lavé, dans le vide sur de l'acide sulfurique, et en fit ensuite détoner de petites portions à la fois sous une grande cloche de verre, soutenue en l'air à une petite distance d'un plateau. L'expérience est dangereuse et exige qu'on observe toutes les précautions nécessaires pour que la cloche ne soit pas fracassée. Les produits de la détonation se rassemblent sur les parois intérieures de la cloche. Si l'iodure de nitrogène ne renferme pas d'autres éléments que de l'iode et du nitrogène, on ne doit retrouver à l'intérieur de la cloche que de l'iode; or le dépôt qu'on recueillit renfermait des traces incontestables d'iodure ammonique, d'où il suit que l'hydrogène est un élément intégrant de l'iodure de nitrogène. Dès lors, la manière la plus vraisemblable de représenter sa composition, sera la formule $N^2H^4J^2$ qui indique l'iodure d'une amide et qui renferme en 100 parties: 88,66 d'iode, 9,94 de nitrogène et 1,40 hydrogène. Cette constitution donne certainement l'explication de la détonation violente de ces corps, qui de cette façon n'est pas due à la séparation de deux corps simples, mais qui est engendrée par une transmutation violente de trois éléments qui s'attirent dans d'autres rapports avec une plus grande affinité. L'on ne peut cependant pas encore admettre avec sûreté que la question soit entièrement résolue. Nous verrons plus loin que le nitrogène possède la propriété de se combiner avec plusieurs métaux sans le concours de l'hydrogène, et de former des nitrures métalliques qui se décomposent avec explosion, à une certaine température, en métal et nitrogène. Si l'on pouvait prouver que le nitrogène est doué de la propriété de pouvoir se séparer dans le même instant de toute la masse de sa combinaison avec différents corps simples, et avec production de lumière, il pourrait alors être vrai que cette propriété s'étend aussi sur ses combinaisons avec les corps halogènes. Il est donc nécessaire de déterminer de nouveau et avec une exactitude parfaite, si ces combinaisons renferment réellement de l'hydrogène ou si elles n'en renferment pas.

ACIDE BORIQUE DE TOSCANE.— M. *Wittstein* (2) a analysé l'acide borique de Toscane du commerce et y a trouvé :

(1) Journ. für pr. Chem. XIX, 1.
(2) Buchner's Repertorium. Z. R. XXII, 145.

Acide borique cristallisé $3H^2O,BO^3$	76,494
Sulfate manganeux (trace)	» »
— ferrique	0,363
— aluminique	0,320
— calcique	1,018
— magnésique	2,632
— ammonique	8,503
— sodique	0,917
— potassique	0,369
Chlorure ammonique	0,298
Acide sulfurique combiné avec de l'acide borique	1,322
Acide silicique	1,200
Eau de cristallisation des sels	6,557
Matières organiques (trace)	» »
	100,000

PRÉPARATION DE L'ACIDE BORIQUE PUR. — La méthode ordinaire pour préparer l'acide borique consiste à décomposer le borax par l'acide sulfurique; mais on sait que l'acide borique qu'on obtient renferme une certaine quantité d'acide sulfurique. M. *Wackenroder* (1) a indiqué une meilleure méthode : on dissout 40 parties de borax dans 100 parties d'eau bouillante et l'on ajoute 25 parties d'acide chlorhydrique à la dissolution chaude. L'acide borique cristallise par le refroidissement, on le recueille sur un filtre, on le lave une couple de fois avec de l'eau froide, on le laisse égoutter et on le redissout dans un peu d'eau chaude pour le faire cristalliser une seconde fois. On lave les cristaux avec un peu d'eau et on les exprime. En évaporant l'eau-mère et les eaux de lavage on obtient encore un peu d'acide borique, qu'on lave et qu'on fait cristalliser comme il a été dit plus haut. L'acide borique sec renferme encore des traces d'acide chlorhydrique libre, qui s'échappe avec une partie de l'eau de cristallisation en faisant effleurir l'acide à + 106°; après cette opération il est pur.

POIDS ATOMIQUE DU CARBONE. — Dans le rapport de 1859, p. 593 (Ed. S.), j'ai énuméré quelques considérations qui conduisaient à douter de l'exactitude du poids atomique du carbone, tel qu'on l'admettait alors, et j'y ai ajouté le détail de quelques expériences que j'avais entreprises, de concert avec M. *L. Svanberg*, sur le carbonate et l'oxalate plombique. Le poids atomique qui résultait de ces expériences se rapprochait tellement de celui admis jusqu'alors, que ce dernier était à peu près la moyenne de nos résultats analytiques. MM. *Dumas* et *Stass* ont plus tard repris ce sujet.

(1) Archiv. der Pharm. XXI, 316.

Avant d'entrer dans les détails je vais donner un résumé historique de la détermination du poids atomique du carbone.

Certaines considérations déduites de l'étude du poids spécifique des gaz composés montrent que l'acide carbonique doit renfermer un volume d'oxygène ; ainsi l'excès du poids d'un volume d'acide carbonique sur le poids d'un volume égal d'oxygène, à une température et à une pression donnée, doit être du carbone. MM. *Biot* et *Arago* furent les premiers qui s'occupèrent de peser ces gaz dans le but d'en déduire, par le calcul, le poids atomique du carbone, et ils arrivèrent pour la pesanteur spécifique de l'oxygène à 1,10359, et pour celle de l'acide carbonique à 1,51961. En déterminant le poids atomique du carbone d'après ces données, et supposant que sa formule soit C + 2O, on arriva à 75,33 (1).

A cette époque, en 1818, les poids atomiques du nitrogène et de l'hydrogène n'étaient pas déterminés avec autant de précision que je le désirais et que je les croyais susceptibles de le devenir. En calculant le poids atomique de l'hydrogène, d'après les pesanteurs spécifiques de l'oxygène et de l'hydrogène de MM. *Biot* et *Arago*, on obtint 6,6338 ; mais lorsque je réduisis une quantité donnée d'oxyde cuivrique par de l'hydrogène, et que je recueillis l'eau dans un tube de verre rempli de chlorure calcique grossièrement pulvérisé et pesé avant l'expérience, je n'obtins pas autant d'eau, en pesant le tube après l'expérience, que j'aurais dû en obtenir d'après l'oxygène, que le cuivre avait perdu, en supposant le poids de l'hydrogène aussi élevé. Ces circonstances me portèrent à croire que les poids de ces gaz n'avaient pas été déterminés avec le dernier degré de précision. Je ne pouvais point y remédier, abandonné à moi seul, car je ne possédais pas les instruments nécessaires, et parce qu'à cette époque il n'avait pas encore été possible de se les procurer à Stockholm. Ce fut cette raison qui m'engagea, pendant un séjour que je fis à Paris au printemps de 1819, à m'associer avec *Dulong*, dont l'adresse et l'exactitude extrêmes sont unanimement reconnues, pour déterminer plus exactement les poids atomiques de l'hydrogène, du nitrogène et du carbone. *Berthollet* nous céda son laboratoire à Arcueil, et les mêmes instruments qui avaient servi à MM. *Biot* et *Arago* pour le même but. Les poids spécifiques que nous trouvâmes pour l'oxygène, l'hydrogène, le nitrogène et l'acide carbonique ne différèrent pas beaucoup de ceux de MM. *Biot* et *Arago*. Je vais reproduire ici leurs résultats et les nôtres :

	Oxygène.	Hydrogène.	Nitrogène.	Acide carbonique.
D. et B. . .	1,10260	0,0688	0,9757	1,5245
B. et A. . .	1,10359	0,0752	0,96913	1,5196

Si ces différences proviennent de ce que les chiffres trouvés dans nos

(1) Éléments de Chimie, III, p. 109 (E. S.).

expériences sont plus exacts que ceux de nos prédécesseurs, le mérite en est entièrement à *Dulong*. Ce genre d'opération était nouveau pour moi, et je ne travaillai à ses côtés que comme un apprenti qui aide à son maître. En comparant le poids atomique de l'hydrogène déterminé par une expérience directe, c'est-à-dire en pesant l'eau produite par un poids donné d'oxygène (par la réduction d'oxyde cuivrique pesé), nous obtînmes le même nombre que celui que nous avions déduit du poids spécifique de l'hydrogène. Dès lors on a adopté les poids atomiques de l'hydrogène, du nitrogène et du carbone déduits de ces expériences, comme étant ceux qui se rapprochent le plus des nombres absolus.

Lorsqu'on transformait, d'après leur poids atomique, en carbone et hydrogène les produits des analyses de substances qui renferment une forte proportion de carbone, telles que la naphtaline surtout, et qui consistent en acide carbonique et eau, on obtenait très-souvent un poids supérieur à celui de la naphtaline employée. Ceci engagea M. *Dumas*, en 1838, à montrer que la cause de cette anomalie résidait dans le poids atomique du carbone, qui était trop élevé, et qu'il fallait baisser de 76,438 à 75,9 ou tout au moins à 76,0, et qu'alors cet excès disparaîtrait.

Dans le rapport de 1838, p. 394 (Ed. S.), j'ai mentionné les circonstances qui m'ont fait supposer que cet excès pouvait avoir une autre cause inhérente à la méthode analytique elle-même, et je ne crois pas devoir les répéter ici. Mais la question ayant été mise en doute, j'ai cependant cru nécessaire de l'examiner par la voie de l'expérience, et dans ce but j'ai choisi le carbonate et l'oxalate plombique comme les deux sels les plus propres à ce genre de recherches, parce que cette différence dans le poids atomique du carbone devait nécessairement produire une différence, appréciable par la balance, dans la perte de poids que ces sels devaient éprouver par la calcination. J'ai dit qu'il n'en était point ainsi.

M. *Dumas*, de concert avec M. *Stass* (1), a repris la question de la détermination du poids atomique du carbone, pendant le courant de 1840, et a cherché à le déterminer par des expériences directes, en pesant le carbone à brûler et l'acide carbonique produit. Ces expériences ont conduit à un seul et même résultat, d'après lequel le poids atomique du carbone serait réduit à 75,00.

Leur manière d'expérimenter consistait à brûler un poids donné de carbone (du graphite naturel, du graphite artificiel, du diamant), dans une petite nacelle de porcelaine, d'un poids connu, placée dans un tube de porcelaine, qu'on chauffait au rouge, tandis qu'un courant de gaz oxygène sec le traversait; à recueillir l'acide carbonique produit dans un tube pesé, rempli de morceaux de ponce, imbibés de po-

(1) L'Institut, 1840, n° 365, p. 429.

tasse caustique, à travers les interstices desquels le gaz filtrait, pour ainsi dire. Le gaz oxygène excédant y déposait tout l'acide carbonique, et l'augmentation de poids du tube faisait connaître la quantité d'acide carbonique qui avait été engendré. Dans la combustion du graphite où il pouvait facilement se former de l'oxyde carbonique, on fit passer le gaz avant de sortir du tube, sur des tournures de cuivre, oxydées d'avance convenablement, en les portant au rouge suffisamment long-temps au contact de l'air, et qui par leur incandescence achevaient de le brûler. Le gaz oxygène passait en premier lieu à travers du lait de chaux, puis à travers un tube rempli de morceaux de ponce imbibés de potasse caustique, ensuite à travers un tube plein de morceaux de potasse caustique, et enfin à travers un tube rempli de morceaux de ponce imbibés d'acide sulfurique concentré; ces deux derniers tubes avaient pour but de le sécher complétement.

Voici les résultats numériques des expériences :

	CARBONE brûlé.	ACIDE CARBONIQUE. Produit.	RAPPORT entre L'OXYGÈNE ET LE CARBONE.	
Graphite naturel. . .	1.000	3.671	200	74.875
	0.988	3.660	—	75.125
	0.994	3.645	—	74.975
	1.216	4.461	—	74.950
	1.471	5.395	—	74.975
Graphite artificiel . .	0.992	3.642	—	74.875
	0.998	3.662	—	74.925
	1.660	6.085	—	75.025
	1.465	5.365	—	75.125
Diamant.	0.708	2.598	—	74.925
	0.864	3.1675	—	75.000
	1.219	4.465	—	75.100
	1.232	4.519	—	75.000
	1,375	5.041	—	75.001
			Moyenne	75.005

Ces expériences s'accordent d'une manière tout à fait excellente. Sur cinq analyses du diamant, trois ont donné absolument le même résultat, savoir, exactement 75 pour le poids atomique du carbone.

On devrait donc croire que quatorze résultats qui s'accordent si bien décident la question du poids atomique du carbone; cependant, avant de pouvoir l'admettre, il faut examiner certaines circonstances accessoires qui s'accordent moins bien avec les résultats. Je citerai en premier lieu la pesanteur spécifique de l'acide carbonique. Si l'on calcule sa pesanteur spécifique d'après ce poids atomique du carbone, on obtient 1,5160. La différence n'est pas considérable; mais, comme elle est sensible à la balance, il s'agit de s'assurer si elle pro-

vient d'une erreur dans la pesée (elle ne peut provenir du mélange d'un gaz étranger, car le poids du gaz en deviendrait trop léger), ou bien si l'acide carbonique, qui est coercible à une pression élevée, tout comme l'acide sulfureux, ne ferait pas peut-être exception à la loi de Mariotte. On doit pouvoir lever ce doute en faisant l'analyse de carbonates, et surtout d'oxalates; car il ne sera pas difficile de décider par l'expérience si le poids atomique de l'acide oxalique est 450 ou bien 452,875; et l'on ne devrait pas envisager la question comme résolue avant d'avoir amené toutes les circonstances accessoires à s'accorder toutes ensemble. Dans une série d'essais exécutés tous de la même manière, il est si facile qu'il s'introduise une erreur d'observation dont on ne se doute pas, et qui, influant également dans tous les essais, conduit à des résultats qui s'accordent, mais qui renferment tous une erreur constante.

Pour sécher le gaz oxygène, MM. *Dumas* et *Stass* ont employé dans leurs expériences de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir séché préalablement sur des morceaux de potasse caustique. En général, nous admettons que l'acide sulfurique ne possède aucune tension à la température ordinaire, parce qu'il attire l'humidité de l'air et qu'il s'étend de plus en plus. Mais comment se comporte-il dans un gaz sec? M. *Faraday* a montré que le mercure, dont le point d'ébullition est +360°, a, à la température ordinaire, au-dessus de sa surface, une couche de vapeur de mercure qui suffit pour amalgamer une feuille d'or. Or l'acide sulfurique bout à une température inférieure (+ 326°) à celle où le mercure bout; par conséquent il doit avoir une tension dans un gaz sec; et, quelque petite que soit cette tension, elle doit nécessairement suffire pour permettre au gaz, qui, d'après la manière dont MM. *Dumas* et *Stass* l'indiquent, filtrait au travers de l'acide sulfurique, de se charger d'une petite portion de ce dernier qui s'y évaporait. Or cette quantité était plus ou moins considérable, suivant la température de l'acide sulfurique, qui dépendait de son plus ou moins grand éloignement du foyer de chaleur: de sorte qu'elle pouvait devenir sensible à la balance après une expérience qui durait plusieurs heures et où le gaz était recueilli par de l'hydrate potassique. La conséquence en est que le carbone brûlé paraissait avoir produit plus d'acide carbonique qu'il ne l'avait fait en réalité. Il vaudrait donc bien la peine d'examiner à quel point l'acide sulfurique peut occasionner une semblable erreur dans le résultat.

Une autre circonstance qui, dans des expériences d'une nature aussi délicate, mérite d'être prise en considération, mais qui produirait une erreur en sens contraire, si toutefois elle en produit une, consiste en ce que MM. *Dumas* et *Stass* ont employé de petits morceaux de pierre-ponce trempés dans une solution très-concentrée d'hydrate potassique, pour recueillir l'acide carbonique. Cette méthode, en vertu de laquelle

on augmente considérablement la surface de l'hydrate potassique, a été mise en avant par M. *Regnault*. Dans cet ordre de choses, il arrive que le gaz mêlé avec l'acide carbonique n'agit que sur la surface de l'hydrate, parce que le liquide, étant enfermé dans les pores de la ponce, ne présente aucune mobilité. Dès lors il se forme du carbonate potassique à la surface, la température s'élève, l'eau n'est plus retenue avec la même force, et une petite portion peut s'évaporer dans le gaz oxygène sec qui traverse l'appareil. Si la solution de potasse caustique qui se trouve dans l'autre partie du tube, et qui n'est pas encore combinée avec de l'acide carbonique, est très-concentrée, il peut certainement se faire qu'elle sèche le gaz oxygène à son tour; mais, dans tous les cas, il aurait été plus sûr de faire passer le gaz finalement sur une poussière grossière d'hydrate potassique, pesée préalablement, ainsi que les autres pièces de l'appareil.

On ne doit pas me reprocher d'avoir fait ces observations à la méthode que MM. *Dumas* et *Stass* ont suivie, parce qu'elle a conduit à un nombre différent pour le poids atomique du carbone de celui qui résulte des expériences de *Dulong* et des miennes, où nous l'avons calculé des pesanteurs spécifiques observées de l'oxygène et de l'acide carbonique. Je suis tout aussi disposé et j'ai le même intérêt que ces chimistes à adopter quelque chiffre que ce soit qui s'approche le plus du véritable nombre atomique; mais je désire rassembler auparavant autant de garanties que possible pour être plus près de la vérité. Il me semble que tout chimiste doit sentir le même désir que moi et souhaiter que ce sujet soit étudié par plusieurs de nos chimistes les plus distingués. Quoique M. *Dumas* dise lui-même de ses expériences: « Tout le monde comprendra quels soins minutieux, quelle religieuse attention nous avons portés dans une expérience aussi capitale, aussi décisive, » on ne peut nier que la science ne peut que gagner à ce que ses expériences soient confirmées par d'autres chimistes.

M. *Dumas* considère ce résultat comme une défaite complète des antagonistes de la théorie des substitutions, parmi lesquels il me place au premier rang. Ce ne serait peut-être pas mal à propos de reproduire ici quelques passages de son Mémoire pour faire connaître la manière dont il s'exprime:

« C'est par l'étude attentive des phénomènes de substitution que j'ai été conduit à découvrir et à constater l'erreur qui nous occupe. Les formules déduites pour certains corps de l'ancienne valeur attribuée au carbone par M. *Berzelius* ne s'accordaient pas avec les lois de substitution. Il fallait que ces lois fussent fausses ou que la valeur adoptée par M. *Berzelius* fût elle-même inexacte. Une fois la question ainsi posée, c'était un devoir de conscience pour nous que de chercher tous les moyens de la résoudre, et nous n'avons rien négligé pour en rendre la solution irréprochable.

» Ainsi, répudier la théorie des substitutions ou bien mettre en doute les principaux éléments de l'étude physique des gaz ainsi que les bases sur lesquelles se fondent toutes nos tables atomiques, telle est l'alternative grave où nous étions placé. Elle expliquera pourquoi la méthode que nous avons préférée est telle qu'elle n'a besoin de s'appuyer sur aucune détermination numérique indépendante de l'expérience elle-même.

» Nous venons montrer dans ce mémoire, qu'il existait une erreur de de 2 p. 0/0 environ sur la détermination (faite par M. *Berzelius*) de la quantité de charbon qu'exprime le rapport d'après lequel le charbon s'unit aux autres corps de la nature. Cette erreur, l'une des plus graves, il faut l'espérer, qu'il y ait à corriger dans les tables admises par les chimistes, ne laisse néanmoins aucun doute sur la nécessité de reviser avec soin tous les autres nombres relatifs aux corps simples. Si ces nombres étaient aussi exacts que l'on pense, il y a long-temps que l'erreur relative au charbon aurait été aperçue et signalée, car elle se serait manifestée non-seulement dans les analyses qu'on fait chaque jour, mais surtout dans celles que M. *Berzelius* a récemment exécutées avec tant de soin, et desquelles il a conclu qu'il fallait conserver le nombre précédemment admis pour le charbon.

» Or, en admettant que ces nouvelles analyses fussent exactes, la seule conséquence qu'il serait permis d'en tirer maintenant, c'est que la composition de l'oxyde plombique sur laquelle ces analyses se fondent, serait elle-même mal connue... Il faut, du reste, que toutes ces questions soient éclaircies, et nous ne reculons devant aucune de ces expériences pénibles et nombreuses auxquelles nous oblige cette nécessité de reviser les principales analyses, celles qui servent de base à toutes nos spéculations. »

Il serait à souhaiter en vérité que tout ceci ne fût pas seulement de vaines paroles dont le but est évidemment de mettre en dérision les expériences que j'ai faites sur ce sujet. La science ne peut que gagner par une révision, lorsque celle-ci est impartiale et qu'elle n'est pas dirigée par des opinions conçues d'avance.

M. *Dumas* à cette occasion, saisissant la circonstance que le poids atomique du carbone obtenu se trouve être à très-peu de chose près, 6 fois plus grand que celui de l'hydrogène, a cherché à rappeler cette question résolue précédemment, savoir que les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples, par un nombre pair, du poids atomique de l'hydrogène, sujet qui nous a occupé plusieurs fois dans ces rapports. Cette hypothèse est d'origine anglaise; *Prout* fut le premier qui l'énonça, et M. *Thomson* s'efforça de prouver, dans un ouvrage considérable (an Attempt to establish the first principles of Chemistry, en 2 vol.), qu'il en est réellement ainsi. La plupart des chimistes anglais adoptèrent dès lors cette manière de voir. Lors de la réunion des savants anglais en 1832, la

section de chimie décida qu'il fallait faire faire des expériences sur ce sujet pour résoudre la question théorique (1), et proposa à M. le docteur *Turner* de se charger de faire ces essais, proposition qu'il accepta. Après avoir terminé, il communiqua qu'il avait choisi dans ce but le plomb, l'argent, le barium et le chlore; que son résultat « agree very closely with those of *Berzelius* » (2) (s'accorde presque entièrement avec ceux de M. *Berzelius*) et que l'hypothèse qui consiste à supposer que tous les équivalents doivent être des multiples entiers de celui de l'hydrogène, « is inconsistent with the best analyses which chemists at present possess » (est incompatible avec les meilleures analyses que nous possédions). Dans ses travaux précédents, M. *Turner* avait cependant adopté généralement les poids atomiques d'après les multiples de celui de l'hydrogène. *M. Dumas* veut maintenant essayer à son tour s'il ne peut pas prouver que cette opinion est juste.

SOLUBILITÉ DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU, A UNE PRESSION ÉLEVÉE. — M. *Soubeiran* a observé que le pouvoir de l'eau de se charger d'acide carbonique n'augmente pas dans le même rapport que la pression, de telle façon qu'elle ne prend pas un nouveau volume de gaz pour chaque atmosphère avec laquelle on comprime ce dernier.

Cette observation a été confirmée par M. *Couërbe* (3), qui a trouvé que l'eau ne renfermait que 5 fois son volume de gaz acide carbonique sous une pression de 7 atmosphères, et que la pression devait augmenter encore davantage pour une plus grande quantité de gaz acide carbonique. *M. Couërbe* compare ces résultats avec la solubilité et remarque que la solubilité exerce une influence jusqu'à 4 ou 5 volumes, d'où il résulte que la quantité d'acide carbonique, dont l'eau peut se charger, est assez sensiblement proportionnelle à la pression entre cette limite. Quand la pression cesse, l'eau perd continuellement de l'acide carbonique jusqu'à ce qu'il ne lui en reste plus qu'un volume; mais le vin de Champagne n'en perd qu'un demi-volume sur quatre, ce qui paraît tenir à la moins grande mobilité des autres éléments qui ne cèdent pas à la tension du gaz.

PRODUITS GAZEUX DE LA COMBUSTION DU CHARBON DANS LES HAUTS FOURNEAUX. — M. *Bunsen* (4) a continué les expériences sur les produits gazeux de la combustion du charbon dans les hauts fourneaux, dont il a été question dans le rapport précédent, pag. 40. Les premières expériences ont eu lieu avec du charbon de bois, et les suivantes avec du coak, seul ou mélangé avec du charbon de bois, et aussi avec du charbon de bois

(1) Report of the first and second meetings of the Brittish Association for the advancement of science. London, 1833, p. 116.

(2) Ibidem, p. 571.

(3) Journal de Pharmacie, XXVI, 121.

(4) Pogg. Ann. L. 81 et 637.

seul, pour comparer la différence des produits lorsque le soufflet est alimenté d'air froid et lorsqu'il est alimenté d'air chaud. Voici les résultats dans leur ensemble :

	COAK et air chaud.	COAK et $\frac{1}{5}$ de charbon de bois et air chaud.	CHARBON de bois et air chaud.	CHARBON de bois et air froid.
	Gaz recueilli à la partie supérieure du fourneau.			
Gaz nitrogène	68.45	66.51	66.94	67.97
— acide carbonique	11.81	10.62	10.67	7.41
— acide sulfureux . .	1.55	1.07	0.87	0.86
— hydrogène carboné	2.65	2.81	3.49	3.77
— oxyde carbonique.	13 62	17.19	18.03	19.07
— hydrogène	1.94	0.00	0.00	0 92
	Gaz recueilli à la partie inférieure du fourneau.			
Gaz nitrogène	70.52	68.99	66.74	64.66
— acide carbonique .	21.03	23.42	18.30	20.11
— acide sulfureux . .	1.04	1.12	0.48	0.21
— hydrogène carboné	1.47	5.86	2.07	0.53
— oxyde carbonique .	2.79	0.61	3.52	11.05
— hydrogène.	3.17	0.00	6.89	3.44

Le minérai qu'on fondait dans le fourneau était du schiste cuivreux de Mansfeld. L'acide sulfureux provenait en partie du schiste et en partie du pirite de fer du coak, lorsqu'on se servait de ce dernier.

Voici les résultats généraux qu'il conclut de ses expériences.

1° Toutes circonstances égales d'ailleurs, la valeur du gaz qui s'échappe, évalué en combustible, est en raison inverse de la dépense du charbon.

2° Quand le volume des gaz combustibles ne compose pas au moins 28 pour cent du volume total du gaz qui s'échappe du haut fourneau, on ne peut pas les utiliser comme combustible après qu'ils ont été refroidis.

3° La température de la flamme de ces gaz est 912°, mais la température à laquelle ils s'enflamment est environ 979°.

4° Le rapport entre le charbon employé pour la production de chaleur, et celui qui se perd est comme il suit :

	Employé.	Perdu.
Coak et air chaud.	60.8 p. 0/0	39.2 p. 0/0
Coak avec $\frac{1}{6}$ de charbon de bois et air chaud.	58.8 »	41.2 »
Charbon de bois et air chaud.	56.2 »	43.8 »
Charbon de bois et air froid.	50.4 »	49.6 »

L'on voit donc que lorsqu'on fait usage d'air froid dans les souffleries, la moitié du charbon est perdu, mais alors, d'un autre côté, le gaz engen-

dré dans le haut fourneau peut produire une température de 1097° par sa combustion.

CARBURE HYDRIQUE AU MINIMUM.— Dans le rapport précédent, p. 156 et 157, j'ai fait mention de la découverte que MM. *Persoz* et *Pelouze* ont faite chacun séparément et qui consiste à produire du carbure hydrique au minimum, CH^4, en soumettant à la distillation sèche, des poids atomiques égaux d'acétate potassique et d'hydrate potassique, barytique ou calcique. La nature de ce gaz a suscité quelques débats, et entre autres il s'est élevé la question de prouver qu'il différait du gaz des marais recueilli dans des eaux stagnantes, en ce qu'il ne donnait pas lieu aux mêmes produits quand on le traitait par le chlore.

M. *Melsens* (1) a cependant montré que ce dernier gaz produisait avec le chlore la même combinaison CCl^4 que M. *Dumas* a obtenue avec le gaz engendré par l'action de l'hydrate barytique sur l'acétate potassique.

FORMATION DE CYANOGÈNE AUX DÉPENS DU NITROGÈNE DE L'AIR. — M. L. *Thompson* (2) a montré que lorsqu'on chauffe au rouge dans un vase ouvert 2 p. de carbonate potassique du commerce avec 2 p. de coak ou de charbon de terre et 1 p. de limaille de fer, en ayant soin de donner au mélange une grande surface, il y a absorption du nitrogène de l'air et formation de cyanogène en telle quantité, que cette opération est plus productive que celle dans laquelle on se sert de charbon et de matières animales. Une livre de carbonate potassique produisit à M. *Thompson* 2 $\frac{4}{6}$ d'onces de bleu de Berlin pur. Cette expérience ne réussit pas avec du charbon de bois, parce qu'il brûle par trop vite. M. *Thompson* a fondé sur ce procédé une nouvelle méthode plus avantageuse pour la préparation du cyanure jaune de potasse, que la Society of Arts en Angleterre a récompensée par une médaille d'or.

Ce procédé présente le premier exemple où un corps, si l'on peut s'exprimer ainsi, brûle aux dépens du nitrogène de l'air. Tout le monde sait que, lorsqu'on prépare du carbonate potassique au moyen de la crème de tartre préalablement fortement calcinée, il arrive que la dissolution renferme quelquefois un peu de cyanure potassique, que l'on attribuait à un reste de gluten dans le sel. Le fer qu'on ajoute dans cette opération a pour but de contribuer à la réduction de la potasse. On obtient bien le même résultat sans faire usage de fer, mais il faut alors une température beaucoup plus élevée. Voici une question qu'il reste à résoudre : est-ce que le coak produit dans cette opération plus de cyanogène que la quantité qui correspond au nitrogène qu'il renferme lui-même?

SULFOCYANOGÈNE — M. *Parnell* (3) a décrit quelques expériences

(1) Ann. de Ch. et de Ph. LXXIV, 110.
(2) Dingler's Polyt. Journal LXXX, 281.
(3) L. and E. Phil. Mag. XVI, 249.

sur le sulfocyanogène, en vertu desquelles il tâche de prouver que le sulfocyanogène que le chlore précipite d'une dissolution de sulfocyanure potassique (Rapport 1830, p. 33, Ed. S.) est en réalité un corps différent du sulfocyanogène, et qu'il renferme essentiellement de l'hydrogène et de l'oxygène. M. *Liebig* avait obtenu, par la combustion avec l'oxyde cuivrique, de 3 à 3. 63 p. c. de son propre poids d'eau (1); mais il avait cru pouvoir négliger l'hydrogène qui lui avait donné naissance; il y avait trouvé en outre 53,84 à 56,15 de soufre. M. *Parnell* obtint par son analyse 52,39 de soufre, 20,06 de carbone, 0,92 d'hydrogène, et comme la perte 26,43 ne correspondait pas à un poids atomique convenable de nitrogène, il a établi la composition suivante comme la plus probable :

	Atomes.	En 100 parties.
Soufre.	12	53,27
Carbone. . . .	12	20,24
Nitrogène. . . .	12	23,45
Hydrogène . . .	6	0,83
Oxygène. . . .	1	2,21

en avouant toutefois l'insuffisance de cette détermination. Dans cet état de choses on ne peut point avec certitude envisager la question sur la nature de ce corps comme résolue, quoique la plus grande probabilité soit encore en faveur de M. *Liebig*, dont l'opinion consiste à supposer que c'est du sulfocyanogène qui renferme 55,09 de soufre et 54,91 de cyanogène, composition qui se rapproche assez des expériences de M. *Liebig*, surtout quant au soufre. M. *Parnell* s'est principalement borné, dans ses expériences, à examiner la combinaison qu'on obtient en dissolvant ce corps dans la potasse caustique à l'aide de la chaleur. Comme le sulfocyanogène joue le rôle d'un corps halogène, il ne peut pas se combiner à une base oxydée, sans que l'oxygène soit mis en liberté et réagisse à son tour sur le corps composé pour le modifier. Il fit digérer trois parties de sulfocyanogène dans quatre parties d'hydrate potassique et 20 à 25 parties d'eau jusqu'à ce que le tout fût dissous et présentât une liqueur rouge-jaunâtre, ce qui exige un moment d'ébullition vers la fin. Il se forme un petit résidu noir insoluble qu'on sépare par le filtre. En traitant la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on obtient un précipité jaune-citron, quelquefois un peu plus foncé, qu'on lave bien avec de l'eau. Ce précipité est un mélange de deux corps, qu'on peut séparer l'un de l'autre à l'aide de l'ébullition dans l'alcool, dans lequel l'un d'eux se dissout. M. *Parnell* s'est surtout occupé du composé soluble dans l'alcool.

On obtient le corps en question en distillant l'alcool presque jusqu'à siccité; il reste dans la cornue sous la forme d'une poudre demi-cristal-

(1) Pogg. Ann. xv, 557.

line d'un jaune citron. Elle partage les propriétés d'un acide faible auquel il a donné le nom d'*acide hydrothyocyanique*.

Cet acide possède une saveur fortement amère et mordicante, mais qu'on ne sent pas immédiatement ; la salive s'épaissit quand elle vient en contact avec lui, et sa poussière excite des éternuments. 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 2,36 parties ; l'eau froide, au contraire, n'en dissout pas 0,001. L'alcool bouillant en dissout 14 0/0, tandis que l'alcool froid n'en dissout que 4 0/0. La dissolution est jaune, et rougit le papier de tournesol après l'évaporation de l'alcool. L'esprit de bois possède à peu près les mêmes propriétés dissolvantes.

Quand on le chauffe à l'air, le soufre brûle et laisse un corps brun, qui brûle lui-même quand on le porte au rouge vif. Soumis à la distillation sèche, il produit du soufre, du sulfide carbonique, du sulfide hydrique, et laisse le même corps brun (du mellon impur?)

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau ; l'acide chlorhydrique en dissout également une petite quantité sans le modifier. L'acide nitrique le détruit.

Il se combine avec les bases salifiables, et produit des sels jaunes, non cristallins, généralement insolubles ; les sels solubles se décomposent aux dépens de l'air pendant l'évaporation.

D'après l'analyse de M. *Parnell*, cet acide doit être composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Soufre.	55,16	12	55,64
Carbone. . . .	17,59	10	17,61
Nitrogène. . . .	20,37	10	20,42
Hydrogène . . .	1,76	12	1,72
Oxygène (perte) .	5,12	2	4,61

Il croit que sa composition rationnelle est $Cy^{10} S^{12} H^{8} + 2H^{2} O$, c'est-à-dire un hydracide hydraté d'un sulfocyanogène qui renferme une plus grande quantité de soufre que le sulfocyanogène ordinaire, et qui, en se combinant avec les bases, échange son hydrogène contre 4 équivalents de métal. Cette opinion sur la nature de cet acide ne me paraît pas trop probable, et surtout la quantité d'eau qu'il renferme, qui, d'après les analyses qu'il a faites des sels d'argent et de plomb, devrait faire partie de ces derniers.

Ce corps présente une analogie complète, quant à ses propriétés, avec le composé obtenu par M. *Liebig*, en fondant du sulfocyanure potassique dans un courant de gaz acide chlorhydrique, qui, d'après une analyse de M. *Woskresensky*, se compose de

$$C^{2} N^{2} S^{3} H^{2}$$

et que M. *Liebig* envisage de cette manière :

$$Cy^{2} S^{3} + H^{2}O$$

Il l'appelle *acide persulpho-cyanhydrique* (1).

(1) Traité de Chimie organique, par J. Liebig, édit. de Paris, tome Ier, p. 193.

M. *Parnell* ajoute, relativement aux sels de cet acide, que ceux qui renferment pour base un alcali caustique ne peuvent pas être obtenus sans réaction alcaline, quoique les sels en eux-mêmes soient parfaitement neutres. Cet acide ne décompose les carbonates alcalins qu'avec le concours de l'ébullition. Parmi les sels à base alcaline, il n'a cité que le *sel ammonique*, qui avait été obtenu en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque caustique, et évaporant la dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique ; il reste ainsi une masse saline neutre, jaune, analogue à un extrait, et qui se dissout dans l'eau en laissant un résidu insoluble renfermant une partie de l'acide.

Le *sel barytique* est soluble dans l'eau ; les *sels magnésique, ferrique, manganique, zincique* et *niccolique* paraissent aussi être solubles, car il ne se forme point de précipités quand on traite les sels solubles de ces bases par un sel soluble du nouvel acide.

Le *sel cuivrique* est d'un brun d'ocre ; il produit, à la distillation sèche, de l'acide cyanhydrique, du soufre, du sulfide carbonique, et laisse un résidu de sulfure cuivrique.

Le *sel plombique* est un précipité jaune ; il renferme 51,96 de plomb et 38,93 de soufre.

Le *sel argentique* est un précipité jaune, qui devient noir après quelque temps, et subitement quand on le chauffe. On peut cependant obtenir de nouveau l'acide inaltéré de cette combinaison noircie, en le traitant par l'hydrogène sulfuré. L'affinité de cet acide pour l'argent est si grande, que s'il se trouve à la fois un chlorure dans la solution, le sel décrit se précipite d'abord, et ensuite le chlorure argentique. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré quand on le porte à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique. Il a trouvé 15,8 p. c. de soufre et 70,78 p. c. d'argent, et en déduit la formule

$$Cy^{10} S^{12} Ag^{4} + 2H^{2}O$$

qui y suppose 16,01 de soufre et 70,14 d'argent.

Le *sel mercureux* est un précipité noir, et les *sels mercurique, stannique* et *platinique* sont des précipités jaunes.

Le corps insoluble dans l'alcool qui se produit et se précipite en même temps que ce nouvel acide est brun, mais n'a pas été examiné particulièrement ; il paraît cependant que c'est un produit intermédiaire de la métamorphose du sulfocyanogène. Porté à l'ébullition dans de l'hydrate potassique, il produit une nouvelle quantité de l'acide décrit, en laissant les mêmes flocons noirs insolubles, qu'on sépare par le filtre dans la préparation de la première solution, et que M. *Parnell* compare au paracyanogène.

MÉTAUX. — LEURS COMBINAISONS AVEC LE NITROGÈNE. — On sait que lorsqu'on traite des métaux par le gaz ammoniac à une température élevée, ils éprouvent une modification quant à l'aspect extérieur, et que,

quoiqu'on n'ait pas pu produire avec certitude une combinaison d'un métal et de nitrogène ou d'ammoniaque, MM. *Desprets* et *Pfaff* ont prouvé, le premier, qu'il se forme des traces d'ammoniaque, en dissolvant le métal dans un acide; et le second, que le nitrogène du gaz ammoniac disparaît. M. *Schrœtter* (1) vient nouvellement de résoudre ce problème. Voici ses propres mots :

« Il y a plus d'un an que je suis occupé à examiner les modifications qu'éprouvent les métaux chauffés au rouge dans une atmosphère de gaz ammoniac. J'ai fait usage, dans ce but, des métaux à l'état divisé dans lequel on les obtient, lorsqu'on réduit par l'hydrogène leurs oxydes pulvérisés, et je me suis assuré que les métaux n'éprouvent de cette manière aucune modification. Je nie positivement que le nitrogène disparaît de l'ammoniaque pendant l'opération.

» J'ai examiné ensuite l'action que le gaz ammoniac exerce sur les oxydes métalliques, à la température la plus basse où l'action réciproque a lieu, car il me semblait probable que le produit d'une semblable réaction ne devait pas supporter une température élevée sans en être détruit. J'ai trouvé depuis lors que l'oxyde cuivrique, exposé à un courant de gaz ammoniac sec, produit de l'eau déjà à une température de +265°C. Si l'on continue l'expérience, et qu'on élève la température jusqu'au point d'ébullition de l'huile de lin dans le bain d'huile, on obtient une combinaison qui, d'après mes résultats analytiques, se compose de 1 atome double de nitrogène et de 3 at. de cuivre; elle est néanmoins mélangée avec des quantités variables d'oxyde cuivrique dont il ne m'a pas été possible de la délivrer. A en juger par les expériences faites jusqu'à ce jour, elle ne renferme point d'oxygène. Lorsqu'on élève la température de cette combinaison placée au fond d'un tube ouvert, sans cependant atteindre la température rouge, elle se décompose avec production de lumière, dégagement de gaz nitrogène, sans déposer trace d'humidité dans le tube, et il reste un mélange de cuivre métallique et d'oxyde cuivreux, qui en partie a été lancé contre les parois du tube, et en partie est resté au fond du tube. La cause qui vous a empêché d'obtenir le même résultat, lorsque vous examinâtes l'action du gaz ammoniac sur l'oxyde cuivrique chauffé au rouge (Rapp. de 1829, p. 128, Ed. S.), réside évidemment dans l'élévation de la température employée. L'acide sulfurique exerce sur ce nitrure de cuivre une action décomposante analogue à celle que produit la chaleur. La poudre brune que l'on obtient, d'après le précepte de M. *Liebig*, en chauffant le chlorure chromique dans le gaz ammoniac sec, n'est point du tout du chrome métallique pur, mais très-probablement une amide de chrome; car elle renferme, outre le chrome, et de l'hydrogène et du nitrogène. J'ai également obtenu des nitrures avec le nickel, le co-

(1) Correspondance particulière, datée du 24 juillet 1840.



balt, le fer, et plusieurs autres métaux; quelques-uns d'entre eux présentent des propriétés très-remarquables. Je suis occupé à poursuivre cette recherche.»

M. *Schrœtter* a eu la bonté de m'envoyer un petit échantillon de nitrure de cuivre. C'est une poudre foncée, tirant sur le vert olive; sous le brunissoir il donne une raie brillante d'un jaune laiton foncé. Il se décompose avec production de lumière, comme il a été dit plus haut. Pour enlever l'oxyde cuivrique que M. *Schrœtter* y suppose, j'en ai traité une petite portion par un mélange de carbonate ammoniac et d'ammoniaque caustique. La liqueur devint immédiatement d'un bleu foncé; la partie non dissoute fut lavée, après deux heures de digestion, avec le même liquide, et enfin avec de l'eau pure. Le volume de la poudre employée avait diminué, et sa couleur avait un peu changé; d'olive qu'elle était, elle avait passé au gris foncé après la dessiccation; elle détonait à une température plus basse que la poudre non traitée par l'ammoniaque; la plus grande partie fut chassée hors du tube, et ce qui y restait prit parfaitement l'éclat metallique sous le brunissoir. Je n'ai pas pu réussir à enlever l'oxyde avec des acides; il se formait des sels ammoniques et cuivriques, comme on pouvait le prévoir, de la composition du composé.

M. *Mitscherlich* (1) a découvert une combinaison analogue de nitrogène et de mercure. Il n'a pas réussi à l'obtenir à l'état isolé, c'est-à-dire dégagée de sa combinaison avec un autre corps, mais son existence dans cette combinaison ne laisse plus aucun doute. On l'obtient en chauffant doucement et à une température qui ne dépasse pas +360°, le précipité blanc de mercure; il se degage d'abord de l'ammoniaque, puis du chlorure ammonico-mercureux $2HgCl^2+NH^6$, et il reste un corps rouge pour résidu. Quand on élève la température trop rapidement, on obtient à la fois du chlorure mercureux, du mercure metallique et du nitrogène, mais pas trace de corps rouge. La meilleure méthode consiste à opérer l'élévation de température dans un bain de métal, et de continuer l'expérience jusqu'à ce que du chlorure mercureux commence à se dégager du résidu rouge.

Ce dernier présente des écailles rouges cristallines qui ressemblent parfaitement à celles de l'oxyde mercurique. Elles se décomposent déjà à +360°, et lorsqu'on continue à chauffer au-dessus de 360°, elles produisent du chlorure mercureux, du mercure et du gaz nitrogène, dans un rapport qui s'accorde avec la formule $2HgCl^2+Hg^3N^2$. Ce com
est insoluble dans l'eau, il est même inaltérable par les alcalis bouillants. Les acides étendus et également bouillants sont aussi sans action, mais il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, sans donner lieu à un dégagement de gaz. La dissolution dans l'acide chlor-

(1) Pogg. Ann., XLIX, 407.

hydrique a été examinée pour voir si elle renfermait de l'ammoniaque, et elle en renfermait en effet.

M. *Plantamour* a néanmoins réussi plus tard à obtenir le nitrure de mercure à l'état isolé. Il fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur de l'oxyde mercurique préparé par la voie humide et parfaitement séché, qu'il place dans une boule soufflée dans un tube à baromètre. Après avoir laissé l'acide se saturer peu à peu, pendant vingt-quatre heures, de gaz ammoniac, on élève la température dans un bain d'huile à +120° ou +140°, tout en continuant le courant de gaz ammoniac tant qu'il se forme de l'eau. Le nitrure de mercure est une poudre brun-noisette foncé ; chauffé à une température supérieure à 200°, elle détone avec une violence analogue à celle du nitrure d'iode, et produit une lumière jaune-blanchâtre. En la faisant détoner sur une lame de tôle, elle y creuse une cavité arrondie. Mélangée avec de l'acide cuivrique, et chauffée dans un tube de verre, comme on le fait pour des analyses organiques, elle ne produit pas d'eau. Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur de l'oxyde mercurique à une température élevée, on n'obtient point de nitrure de mercure, et à +160° il reste dans la boule un mélange noir d'oxyde mercureux et de mercure métallique divisé.

Je ferai observer la circonstance remarquable que ces combinaisons de nitrogène renferment, ainsi que l'ammoniaque, 1 équivalent de nitrogène combiné avec trois équivalents du corps électro-positif. C'est aussi ce même rapport qu'on avait admis comme le plus probable pour les combinaisons du nitrogène avec les corps halogènes; mais l'exposition de MM. *Millon* et *Marchand* (pag. 35) vient de mettre cette opinion en doute.

SULFURES MÉTALLIQUES ET CHLORE. — M. *Fellenberg* (1) a fait une série d'expériences dans le but d'examiner les modifications qu'éprouvent les sulfures métalliques lorsqu'on les chauffe dans un courant de chlore sec. Il arrive en général que le métal reste à l'état de chlorure inférieur, s'il n'est pas volatil, tandis que le chloride sulfurique distille. Ces recherches renferment en outre quelques détails que je ne dois pas passer sous silence.

SULFURE ET CHLORURE RHODIQUES. — *Rhodium*. — Le sulfure rhodique qu'on obtient en décomposant par l'hydrogène sulfuré les sels rouges solubles de rhodium, se compose de RS, après avoir été lavé, séché et chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air. Lorsqu'on le décompose par le chlore, il reste un chlorure rhodique d'une couleur rose, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, et qui se trouve composé de 39,94 de métal et 40,31 de chlore $=RCl^2$. J'ai décrit une combinaison semblable que j'avais obtenue en chauffant de la poudre de rhodium dans du gaz

(1) Pogg. Ann., L, 61.

chlore qui ne renferme que 54,07 p. 100 de rhodium, et qui peut se représenter par $RCl^2+R^2Cl^3$, dont le premier terme était inconnu jusqu'à présent à l'état isolé.

SULFURE ET CHLORURE PALLADIQUES. — Le *palladium* produit les composés connus PdS et $PdCl^2$. On obtient ce dernier pendant l'opération, sous forme d'un sublimé en belles aiguilles roses. La partie qui ne sublime pas, fond, et se prend par le refroidissement en masse cristalline d'une couleur rouge-grenat.

SULFURE ET CHLORURE IRIDIQUES. — Id. DE PLATINE. — Lorsqu'on fond ensemble de la poudre d'iridium avec du soufre et un carbonate alcalin, on obtient IrS^2, après avoir lavé la masse; on obtient la même combinaison en chauffant au rouge, dans une cornue, le sulfure iridique précipité par la voie humide.

Avec le *platine* on obtient les mêmes résultats.

Le *sulfure aurique*, préparé par la voie humide, était composé de Au^2S^3, et ne produisit que du chloride sulfurique et de l'or métallique.

Les autres métaux plus usuels donnèrent les résultats qu'on pouvait prévoir d'avance du mode de traitement.

Les métaux dont les chlorures au maximum sont volatils produisirent ces derniers; ici appartiennent: l'étain, le molybdène, le tungstène, le fer, l'antimoine et le mercure.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS. — AMMONIUM, SON AMALGAME. — M. *Schœnbein* (1) a remarqué que l'amalgame d'ammonium qui a été refroidi par l'éther et l'acide carbonique solide, se contracte, devient noirâtre, prend un faible éclat métallique, assez de ténacité, une cassure crochue et ne se décompose pas tant qu'il est dans cet état. Mais aussitôt qu'il commence à fondre, il reprend ses propriétés primitives et commence à se décomposer. On peut se convaincre aisément par cette expérience que ce n'est point l'état solide, mais la basse température qui s'oppose à la décomposition; car l'amalgame solide, presque cristallin, qui se forme par le courant électrique sur un fil de fer amalgamé, se décompose au même instant où le courant cesse.

CALCIUM, BARIUM ET STRONTIUM. — M. *Hare* (2) a fait quelques expériences dans le but d'obtenir du calcium. Il a chauffé soit du phosphure calcique, soit de l'iodure calcique, dans une atmosphère d'hydrogène à la température élevée, qu'il produisait au moyen de ce genre d'appareil hydro-électrique qu'il a décrit sous le nom de *déflagrateur*. Il a exposé en outre l'iodure calcique, dans un tube incandescent, à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec; et, d'après les relations confuses qu'en ont données les journaux, il paraît qu'il a obtenu du calcium

(1) Pogg. Ann., XLIX, 210.
(2) L'Institut, 1840, p. 310.

sous forme d'écailles douées de l'éclat métallique ; mais il n'y a point de détails sur ses propriétés.

En carbonisant de l'acétate calcique ou un mélange de chaux pure avec du sucre, et portant ensuite ce mélange à la même température dont il a été question, il a obtenu un résidu qu'il croit être du carbure calcique. Il était insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide hydrochlorique et se transformait sous le brunissoir en écailles grises douées d'un éclat métallique parfaitement distinct. Ces écailles finissaient par se dissoudre dans l'eau régale après quelque temps ; et, après avoir saturé l'acide par l'ammoniaque, ce qui ne produisait aucun changement, on pouvait précipiter la chaux par l'acide oxalique. Cette circonstance lui faisait envisager ce corps comme un graphite de calcium.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche des poids atomiques égaux de chaux et de cyanure mercurique, ou bien lorsqu'on chauffe de la chaux au rouge dans un courant de gaz cyanogène, on obtient une masse noire ; si à son tour on expose cette masse noire dans le vide entre deux pointes de charbon, à une chaleur produite par le courant électrique du déflagrateur et telle que la lumière qui en résulte ne puisse pas être supportée par l'œil un seul instant, il reste, après l'opération et le refroidissement complet, de petites masses métalliques sur le charbon, qui, en contact avec l'eau, se décomposent en dégageant un hydrogène odorant et qui s'oxydent à l'air. On obtint le même résultat en traitant le phosphure calcique de la même manière, et la cloche renversée se recouvrit dans l'intérieur de phosphore condensé qui avait été chassé de la combinaison.

En décomposant ensuite, à l'aide d'une très-forte pile, des dissolutions concentrées des chlorures barytique, strontique et calcique, en se servant de mercure pour pôle négatif, il obtint les amalgames de ces métaux ; et en les distillant dans un appareil de fer privé d'air, il obtint les métaux mêmes. Ces métaux sont si facilement oxydables qu'il faut suivre l'opération avec l'œil pour saisir le moment où l'éclat métallique paraît sur la surface dénudée, et qui se recouvre immédiatement d'une pellicule jaune-paille. On ne peut pas conserver ces métaux dans l'huile de naphte si cette dernière n'a pas été distillée préalablement sur du potassium ; et ils décomposent l'éther presque plus vite que l'eau (1).

HYDRATE GLUCIQUE. — M. le comte *Schaffgotsch* (2) a examiné la composition de l'hydrate glucique tel qu'on l'obtient en le précipitant par l'ammoniaque caustique. Il y trouva 48,8 à 49,8 0/0 d'eau. 8 atomes d'eau pour 1 atome de glucine correspondent à 48,5 0/0 d'eau, tandis que 9 atomes d'eau correspondent à 51,3 0/0. Cet hydrate ne renfer-

(1) Journ. für pr. Chem., XIX, 249.
(2) Pogg. Ann., L, 183.

mait point d'ammoniaque. Il n'a pas dit s'il ne renfermait point de l'acide carbonique ou de l'acide dont on l'avait séparé par l'ammoniaque. Il faut cependant que quelque cause de ce genre ait occasionné cette moindre proportion d'eau.

LE FER AINSI QUE LE MANGANÈSE PEUVENT FORMER UN ACIDE. — M. *Frémy* (1) a trouvé que, lorsqu'on chauffe au rouge-blanc un mélange d'oxyde ferrique, de carbonate potassique et de salpêtre, ou bien d'oxyde ferrique et d'hyperoxyde potassique, il se forme, comme avec l'oxyde manganique, un véritable caméléon qui renferme du ferrate potassique. On peut aussi l'obtenir par la voie humide, en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'hydrate potassique, qui tient en suspension de l'oxyde ferrique récemment précipité. La dissolution du ferrate potassique dans l'eau possède une belle couleur rouge-violet. Ce sel même, en quantité excessivement petite, est doué d'un pouvoir de coloration extraordinaire dans sa dissolution. On peut précipiter ce sel de sa dissolution en y dissolvant de l'hydrate potassique. Il tombe sous forme de flocons bruns qui se redissolvent dans l'eau pure. Il a peu de stabilité et se détruit aisément. Quand on porte sa dissolution dans l'eau à l'ébullition, il se dégage du gaz oxygène et il se précipite de l'oxyde ferrique. Les matières organiques, telles que le papier et le sucre, le détruisent très-rapidement.

OXYDE PLOMBIQUE ET SON HYDRATE. — M. *Mitscherlich* (2) a remarqué que la forme de cristallisation de l'oxyde plombique n'appartient point au système régulier (M. *Houton-Labillardière* avait prétendu qu'il cristallise en octaèdres réguliers), mais qu'elle est un octaèdre à base rhombe, et qu'il possède cette forme soit qu'on le prépare par la voie humide, soit qu'il cristallise d'une masse fondue.

Lorsqu'on dissout de l'acide plombique jusqu'à saturation complète dans une solution bouillante d'hydrate potassique, il se dépose par le refroidissement une partie de ce qui s'était dissous sous forme d'écailles qui ressemblent parfaitement à celles de la litharge jaune. Quand la dissolution est moins saturée, il ne se dépose de l'oxyde plombique qu'après le refroidissement; et il arrive alors que, lorsque la majeure partie s'est disposée sous forme de litharge jaune, il se dépose encore à la fin une couche de litharge rouge. Cette litharge rouge ne renferme néanmoins point de minium, car elle se dissout dans les acides acétique et nitrique sans dégagement de gaz et sans laisser de résidu. La litharge jaune prend la même couleur rouge quand on la chauffe; mais elle repasse au jaune par le refroidissement. La litharge rouge préparée par la voie humide conserve sa couleur; mais, lorsqu'on la chauffe, elle de-

(1) Correspondance privée.
(2) Pogg. Ann., XLIX, 403.



vient jaune par le refroidissement : d'où l'on voit que la disposition différente des molécules qui produit la couleur rouge est modifiée pendant le refroidissement.

Lorsqu'on traite un sel plombique soluble par de la potasse caustique, on obtient un précipité blanc qui à 100° ne change pas de couleur ni ne perd d'eau ; mais, si l'on élève la température au-dessus de 100°, il s'échappe 3 3/4 0/0 d'eau, et l'oxyde devient rouge et passe au jaune par le refroidissement : c'est par conséquent l'oxyde $2PbO,H^2O$ que d'autres chimistes ont obtenu de la même manière.

M. *Mitscherlich* attire notre attention sur la circonstance que l'on peut obtenir par la voie humide de l'oxyde plombique cristallisé, jaune et anhydre, et envisage cela comme une preuve que la force de cristallisation surpasse quelquefois l'affinité. La nature du liquide dans lequel s'opère la cristallisation doit cependant exercer une certaine influence, entre autres celle de retenir l'eau avec plus d'affinité que l'oxyde plombique, surtout quand la cristallisation s'opère dans une solution potassique passablement concentrée et sous l'influence de l'acide carbonique de l'air.

MINIUM ET HYPEROXYDE PLOMBIQUE. — M. *Levol* (1) a décrit quelques nouvelles méthodes pour préparer le minium. Quand on chauffe 4 parties d'oxyde plombique bien pulvérisé avec 1 partie de chlorate potassique, l'oxyde se change d'abord en hyperoxyde ; veut-on obtenir ce dernier, on n'a qu'à s'en tenir là et le laver avec de l'eau bouillante. Si au contraire on continue de chauffer jusqu'au rouge-obscur, il se dégage de l'oxygène ; et quand ce dégagement tire vers sa fin, la masse s'épaissit et le minium est formé. Néanmoins, pour être sûr qu'il ne reste plus d'hyperoxyde, il est bon de continuer l'opération jusqu'à ce que le minium présente sur les bords des indices de décomposition. Après avoir enlevé le sel par des lavages, on fait bouillir le minium dans de l'eau qui renferme de l'hydrate potassique pour extraire l'acide plombique pur qui aurait pu se former. Après cette opération, on a une poudre fine d'une belle couleur rouge tirant légèrement sur l'orange.

On peut aussi obtenir du minium en faisant bouillir de l'hyperoxyde plombique dans une solution d'oxyde plombique dans la potasse jusqu'à ce qu'on obtienne une poudre rouge couleur d'ocre. De cette manière il renferme en général un peu d'hyperoxyde, qu'on peut enlever en le faisant digérer dans de l'acide oxalique. Ce dernier détruit l'hyperoxyde et forme de l'oxalate plombique, qu'on enlève à son tour par une solution de potasse caustique. Le minium qu'on obtient par ce procédé est d'un rouge plus foncé, parce qu'il est plus compacte, et il présente çà et là des parties cristallines.

(1) Ann. de Ch. et de Ph., LXXV, 108.

M. *Levol* analysa ce minium en le faisant digérer dans de l'acide nitrique pur de 1,415 p. sp., qui enleva l'acide plombique et laissa l'hyperoxyde insoluble, qu'il pesa après l'avoir lavé et séché. Les analyses s'accordent avec la formule reçue $2PbO+PbO^2$.

CUIVRE. PROCÉDÉ POUR LE RECOUVRIR DE ZINC. — M. *Bœttger* (1) a indiqué la méthode suivante pour recouvrir le cuivre et le laiton d'une couche polie de zinc. On porte à l'ébullition une dissolution de sel ammoniac dans laquelle on a mis d'avance du zinc en grenaille ou des copeaux de zinc, et l'on y plonge la pièce de cuivre ou de laiton, préalablement décapée avec de l'acide chlorhydrique. Pendant que le liquide est en ébullition, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque. Au bout de quelques minutes la pièce est recouverte d'une couche de zinc parfaitement unie et polie, qu'on n'a plus qu'à laver et sécher. Le zinc y est attaché avec tant de force qu'on aurait de la peine à l'en détacher par des moyens mécaniques. Ce zincage repose exactement sur la même cause électrique que l'étamage des épingles. L'opération ne réussit pas s'il n'y a pas de zinc non dissous dans la liqueur.

PRÉPARATION DE L'OXYDE CUIVREUX PAR VOIE HUMIDE. — M. *Mitscherlich* (2) a fait connaître la méthode suivante pour préparer l'oxyde cuivreux par la voie humide. On dissout des parties égales de sulfate cuivrique et de suere dans de l'eau, et l'on ajoute à la dissolution une solution de soude caustique, jusqu'à ce que l'oxyde précipité se redissolve avec une couleur bleu-foncé. Lorsqu'on chauffe légèrement tout le liquide, l'oxyde cuivreux se précipite peu à peu avec sa couleur rouge. Il ne renferme pas d'eau, il est inaltérable à l'air, il est parfaitement pur et paraît cristallin sous le microscope. L'oxyde cuivreux que l'on obtient au moyen de l'hydrate sodique et du chlorure cuivreux est d'un jaune orange et ne change pas de couleur à + 100°, si ce n'est qu'il prend une couleur plus intense. Il perd de l'eau à une température plus élevée; cette eau néanmoins ne s'échappe en totalité que vers 300° et correspond à 5 0/0 : ce qui conduit à la formule $4Cu^2O,H^2O$. La couleur rouge de l'oxyde n'en est nullement altérée. M. *Mitscherlich* n'a point décidé si cette eau est retenue par la force chimique, ou bien si l'oxyde, comme corps poreux, la retient avec beaucoup de force. Il envisage cependant la seconde alternative comme la plus probable, parce que l'oxyde cuivreux ne change point d'aspect extérieur en perdant cette eau. Cet oxyde ne présente du reste pas trace de cristallisation sous le microscope.

SULFURE CUIVREUX. — M. *Mitscherlich* a aussi remarqué que le sulfure cuivreux Cu^2S est dimorphe. Celui qu'on se procure pour la fabri-

(1) Ann. der Chemie und Pharm., XXXIV, 84.

(2) Pog. Ann., XLIX, 402.

cation du vitriol bleu est souvent cristallisé en octaèdres. Le sulfure natif, au contraire, possède exactement la forme de cristallisation des pyrites de fer magnétiques. Cette isomorphie n'est néanmoins qu'apparente; car la forme fondamentale du sulfure cuivreux est un prisme à quatre pans, d'après ce que l'on peut juger de la symétrie de ses faces.

COBALT ARSENICAL. — MM. *Scheerer* et *Francis* (1) ont analysé deux variétés de cobalt arsenical qui se forment par les procédés de purification des minerais de cobalt à Modum en Norwége.

1. Le premier forme de longs cristaux groupés en houppes, et terminés par une face oblique.

2. Le second cristallise en grandes tables douées de l'éclat métallique Ils renferment ;

	1	2
Soufre	0,16	0,30
Arsenic. . . .	56,02	33,20
Cobalt	33,71	31,55
Fer.	10,05	25,15
Cuivre	0,86	8,90
	100,80	99,10

En omettant le soufre, et comprenant le cuivre, le fer et le cobalt sous un nombre équivalent commun R, on aura dans ce cas $R^7 As^3$. La proportion qui serait la plus probable, $R^6 As^2$, exigerait environ 3 p. 0/0 d'arsenic de plus.

Ce genre de composition est peu probable en théorie, d'où il paraîtrait que la combinaison n'est pas d'une nature aussi simple. On peut lui donner différentes formes :

$$R^6 As^2 + 2 R^4 As^2$$
$$R^4 As^2 + 2 R^6 As^2$$
$$R^8 As^2 + 2 R^3 As^2$$

J'ai essayé de calculer l'analyse du second après avoir retranché 2,53 p. 0/0 de misspickel pour le soufre qui y est renfermé. Le cuivre correspond alors à 6,096 de cobalt, le fer correspond à 24,258 de cobalt, et le cobalt est 31,55. Ces nombres sont entre eux comme 1, 4 et 5. En prenant actuellement pour base la première des formules précédentes, on aura :

$$Cu^6 As^2 + 2Cu^4 As^2$$
$$4(Fe^6 As^2 + 2Fe^4 As^2)$$
$$5(Co^6 As^2 + 2Co^4 As^2)$$

M. *Francis* (2) a analysé un speiss de nickel de la fabrique d'argentan de M. Henninger, à Berlin. Il ressemblait, quant à son extérieur, au

(1) Pogg. Ann., L., 513.
(2) Ibid., L., 519.

second cobalt arsenical dont nous venons de parler. L'analyse donna :

Soufre	1,01
Arsenic. . . .	54,07
Nickel	52,58
Cobalt	3,28
Fer	10,06

Elle conduit évidemment au même genre de composition $R^7 As^3$, ou bien aux combinaisons arsenicales binaires qu'on peut en déduire.

Oxyde mercureux ; sa préparation.— M. *Duflos* (1) a proposé les méthodes suivantes pour la préparation de l'oxyde mercureux.

1° On mêle 1 partie d'une forte dissolution de potasse avec 16 parties d'esprit de vin rectifié ; on filtre, on sépare $\frac{1}{12}$ de la liqueur filtrée, et l'on ajoute ensuite, en remuant continuellement avec une baguette de verre, une dissolution de nitrate mercureux, jusqu'à ce que la liqueur produise une réaction acide sur le papier tournesol ; on ajoute alors le douzième qu'on avait séparé, en remuant toujours, puis on recueille l'oxyde précipité sur un filtre. Quand le liquide alcoolique a passé, on lave à l'eau pure et l'on sèche le précipité à une douce chaleur.

L'oxyde mercureux ainsi préparé est noir avec une légère teinte de vert. L'acide chlorhydrique n'en extrait rien du tout, et l'acide acétique le dissout complétement.

2° On mélange 1 partie d'ammoniaque liquide caustique et concentrée avec 12 parties d'alcool de 0,833, et l'on verse dans le mélange, goutte à goutte, du nitrate mercureux, en agitant sans discontinuer, jusqu'à ce que le liquide prenne une réaction acide ; on filtre et laisse égoutter, on lave à l'eau pure et on sèche le précipité à une douce chaleur. On a, après l'opération, de l'oxyde mercureux complétement noir et d'une parfaite pureté.

Procédé pour rendre le platine malléable. — M. *Jacquelin* (2) a fait une modification dans le procédé pour rendre le platine malléable. Il précipite la dissolution de platine par un mélange de 25 parties de chlorure potassique et 56 parties de chlorure ammonique, qui précipitent 100 parties de platine dissous. On recueille les sels doubles, on les délivre de l'eau-mère, on les sèche bien, puis on les chauffe dans un vase de platine, en introduisant de petites portions à la fois, et n'en rajoutant que lorsque la partie précédente est décomposée ; quand le tout est décomposé, on finit par donner une chaleur rouge intense pendant 15 à 20 minutes. On retire la masse, on la traite d'abord par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique pour enlever le chlorure

(1) Arch. der Pharmacie, XXIII, 307.
(2) Ann. de Ch. et de Ph., LXXIV, 217.

potassique et l'oxyde ferrique qui pourraient s'y trouver, et on la lave ensuite à l'eau distillée pour extraire les dernières traces de chlorure potassique. Cela posé, on la rougit au feu, on la presse dans la forme, et l'on répète cette opération une couple de fois avant de la marteler.

La raison qui fait employer du chlorure platinico-potassique, est que le chlorure potassique s'interpose partout entre les particules de platine réduit et les empêche ainsi de se coller les unes aux autres ; inconvénient qu'on ne peut jamais éviter complétement en se servant uniquement de chlorure platinico-ammonique. Dans ce dernier cas on est obligé de broyer avec grand soin l'éponge de platine dans l'eau, pour séparer les parties qui s'étaient soudées; car sans cela on n'obtient jamais du platine qui, après avoir été martelé et chauffé fortement, ne se soulève pas en petites bulles.

M. *Jacquelin* a trouvé en outre des traces de cristallisation dans du platine qui se dépose dans le chlorure platinico-potassique fondu, lorsque ce dernier se décompose à une haute température en platine métallique et chlorure potassique fondu.

BASE DE *Gros* ET BASE DE *Reiset*.—Dans le Rapport de 1839, p. 258 (éd. s.), j'ai parlé d'une nouvelle classe de sels platiniques découverts par *M. Gros*, et que l'on peut considérer, d'après les analyses qui en ont été faites, comme des combinaisons d'un atome d'un sel d'oxyde ammonique avec un atome d'amide de chlorure platineux ; par exemple, $N^2H^8O\,So^3 + Pt\,Cl^2\,N^2H^4$.

M. *Reiset* (1) a fait de nouvelles recherches sur ces sels. Il a remarqué que lorsqu'on fait bouillir le chlorure platinoso-ammonique, le sel connu, découvert par M. *Magnus*, dans de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce qu'il se dissolve, ce qui exige une ébullition prolongée, il finit par s'y disoudre entièrement et par cristalliser quand il est à une concentration convenable. Il faut avoir soin pendant l'évaporation de rajouter de l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore. Cette combinaison, qui cristallise, est soluble dans l'eau et est précipitée de cette dissolution par l'alcool, elle se décompose à + 250° en ammoniaque, sel ammoniac et platine métallique. Sa composition se représente par $Pt\,Cl^2 + 2N^2\,H^6$.

M. *Reiset* envisage cette combinaison comme étant le radical des sels de M. *Gros*, et prétend que pour leur donner naissance ce corps se combine avec un atome d'oxygène pour former le composé $PtCl^2N^4\,H^{12}O$ qui se combine avec les acides; car, dit-il, lorsqu'on le combine avec l'acide nitrique il se dégage un peu d'oxyde nitrique, puis le sel d'acide nitrique cristallise, et lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans sa dissolution il se combine directement avec lui et produit la combinaison de M. *Gros*. Cette circonstance confirme complétement, au moins

(1) Ann. der Pharm., XXXIV, 111.

d'une manière apparente, l'opinion de M. *Gros*, que M. *Liebig* partage, sur l'existence d'une base salifiable composée de platine, de chlore, de nitrogène et d'oxygène.

M. *Reiset* a fait en outre une autre découverte (1) qui, selon moi, donne la véritable solution de l'énigme.

Lorsqu'on traite la dissolution aqueuse de ce corps par une dissolution d'un sel argentique, tel que du nitrate ou du sulfate argentique, il se précipite du chlorure argentique pur; lorsqu'on n'a pas ajouté un excès de sel argentique, la dissolution fournit par l'évaporation un sel qui dans le premier cas se compose de $PtO,N^4H^{12}+H^2O,N^2O^5$ et dans l'autre cas renferme le même corps basique combiné avec de l'acide sulfurique. En mélangeant le sulfate avec de l'eau de baryte concentrée jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sulfate barytique, on obtient la base à l'état isolé dans la liqueur et on peut se la procurer sous forme cristalline par l'évaporation; elle est composée de $PtO,2N^2H^6+H^2O$. En chauffant ses cristaux à une certaine température, ils perdent de l'eau et il reste $PtO+2N^2H^6$. Ce nouveau corps est une base plus puissante que l'ammoniaque, elle est presque aussi caustique que la soude et elle attire très-rapidement l'acide carbonique de l'air; de sorte qu'il faut évaporer sa dissolution avec les mêmes précautions que les alcalis caustiques en général. Sous cette forme elle produit des sels avec tous les acides; mais elle ne prend qu'un atome d'oxygène pour former les sels neutres, quoiqu'elle puisse aussi donner lieu à des sels acides : ainsi, avec l'acide carbonique elle produit le carbonate et le bicarbonate. On peut la faire bouillir avec des alcalis sans qu'il s'échappe de l'ammoniaque.

Si l'on cherche à se faire une idée rationnelle de la nature de cette base salifiable, il me semble évident que l'un seulement des deux équivalents d'ammoniaque qu'elle renferme y joue le rôle d'une base salifiable; c'est-à-dire forme de l'ammonium avec les hydracides, et de l'oxyde ammonique avec les oxacides. La base caustique et cristallisée renferme un atome d'eau combinée chimiquement, ce qui prouve que l'oxyde ammonique s'y conserve à un état dans lequel il ne se combine pas avec des acides; d'où sa propriété d'être plus caustique que l'ammoniaque s'explique facilement. Mais quel rôle joue l'autre équivalent d'ammoniaque? Il est clair qu'il est combiné avec l'oxyde platineux sous forme d'oxyde platineux ammoniacal qui accompagne la base proprement dite dans ses combinaisons, tout comme des combinaisons analogues avec des acides accompagnent ces derniers dans leurs sels; tels sont, par exemple, tous les sels des acides sulfindigotique, sulfonaphtalique, et sulfobenzoïque. Les sels qui nous occupent se composent par conséquent d'un sel ammonique combiné d'une manière inséparable avec de

(1) Correspondance privée de M. *Pelouze*, dans le laboratoire duquel les recherches ont été faites.



l'oxyde platineux ammoniacal, PtO, N^2H^6, qui, conjointement avec la base, est séparé de l'acide par des bases plus puissantes.

La base dans les sels de M. *Gros* est d'une nature tout à fait analogue; mais le corps étranger, inséparable de l'oxyde ammonique, est ici une amide de chlorure platineux, en supposant toutefois qu'on puisse se fier aux analyses. Aussi arrive-t-il que lorsqu'on traite le corps soluble $PtCl^2 + 2N^2H^6$ par de l'acide nitrique il y a production d'oxyde nitrique en vertu de l'oxydation d'un équivalent d'hydrogène, pour former le sel $PtCl^2 N^2H^4 + N^2H^8O, N^2O^5$; mais le chlore se combine directement pour former $PtCl^2 N^2H^4 + N^2H^8Cl^2$.

Nous avons donc ici deux classes de sels dans lesquels l'ammoniaque, considérée comme base, est combinée avec un autre corps sans que les propriétés basiques de la combinaison soient détruites, et reste unie au sel dans la combinaison avec des acides. Si, sans perdre cette constitution de vue, nous jetons un regard sur les bases végétales, nous ne tarderons pas à reconnaître que ces dernières doivent être également des combinaisons d'ammoniaque avec un autre corps qui persiste dans la combinaison et qui fait partie de tous les sels. Si maintenant il entre dans la constitution d'une ou de plusieurs de ces bases végétales une combinaison d'ammoniaque telle, que l'ammoniaque n'y représente pas la base, le cas en question aura lieu, savoir : la base renfermera deux fois autant de nitrogène qu'il devrait s'en trouver d'après la quantité déduite par le calcul de la capacité de saturation. Plusieurs des bases organiques exposées à une forte dessiccation perdent, tout comme la base inorganique, l'eau qui réduit l'ammoniaque à l'état d'oxyde ammonique.

M. *Reiset* a remarqué en outre que les sels dont il vient d'être question déposent, lorsqu'ils sont à l'état de dissolution, du platine métallique, sans qu'il se forme à cette occasion un sel ammonique. On n'a pas pu reproduire à volonté les circonstances qui amènent ce changement. Il en conclut cependant qu'il doit exister une autre classe de sels qui pourraient être composés de $PtO^2 + 4N^2H^6$ combiné avec des acides.

Il est nécessaire, à mesure que les combinaisons de ce genre deviennent plus nombreuses, de trouver des noms fixes pour les désigner. Pour m'en tenir à des expériences qui ont été faites antérieurement, je me servirai du mot *copulé*, proposé par M. *Gerhardt* (voyez le Rapport précédent, p. 158), qui signifie lié intimement. Un acide copulé est, par conséquent, un acide combiné avec un autre corps qui ne se sépare pas de l'acide quand on sature ce dernier par une base, mais qui, d'un autre côté, ne contribue point à augmenter ou à diminuer sa capacité de saturation; dans le premier cas, lorsqu'il augmente sa capacité de saturation, on a un acide double, où tous les deux saturent des bases, et

dans le second cas, au contraire, on a un sel acide : comme l'acide sulfovinique, par exemple. Les acides sulfonaphtalique, sulfindigotique, nitropicrique sont des acides copulés, tout comme les bases dont nous venons de parler sont des bases copulées. C'est l'ammoniaque qui est ici la base copulée ; au reste nous verrons plus loin, quand nous en serons aux métamorphoses de l'acide spiréique et de l'huile de moutarde, que le même cas peut se présenter avec les oxydes métalliques, qui, selon toute probabilité, forment aussi des bases copulées. Le corps qui se trouve ainsi uni d'une manière inséparable avec un acide ou avec une base peut s'appeler la *copule ;* l'indigo, par exemple, est la copule dans l'acide sulfindigotique, et l'acide platineux ammoniacal est la copule dans la base découverte par M. *Reiset* et dont il a été question.

DORAGE PAR VOIE HUMIDE. — M. *De la Rive* (1) a décrit une méthode pour dorer par voie humide, qui consiste à communiquer un état électrique négatif, au moyen d'un courant hydroélectrique faible, au métal qu'il s'agit de dorer et qu'on plonge dans une solution d'or étendue. La dissolution d'or, qui ne doit pas renfermer plus de 5, tout au plus 10 milligrammes d'or par centimètre cube de liquide, doit être aussi exempte d'acide libre que possible. On la verse dans un cylindre en verre dont l'extrémité inférieure est fermée hermétiquement au moyen d'une membrane humide, et qu'on place dans un vase plus large qui renferme de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique. Le cylindre ne doit pas reposer immédiatement sur le fond du grand vase. On a soin de décaper soigneusement ou même de polir la surface du métal, soit argent ou laiton, qu'on veut dorer, à moins qu'on ne veuille avoir une surface dépolie. Pour atteindre ce but il est souvent nécessaire de mettre le métal en contact avec du zinc, dans de l'acide sulfurique étendu, et de l'y laisser quelques instants, de manière à ce qu'il se degage de l'hydrogène de la surface ; après quoi on le lave bien. Pour dorer l'objet, on le fixe ou on le pend à un fil de platine qui est en communication avec une lame de zinc ; cela fait, on le plonge dans la dissolution d'or et ensuite on plonge aussi le zinc dans l'eau acidulée. On peut modérer à volonté la force du courant électrique en plongeant plus ou moins la lame de zinc, pour qu'il ne se dégage point d'hydrogène et que ce soit seulement le chlorure aurique qui se décompose. Après une minute on ressort l'objet à dorer, on l'essuie avec un linge fin, on le frotte un peu, puis on le replonge. Après deux ou trois immersions le métal est doré autant qu'il doit l'être.

M. *Hamman* (2) a employé cette méthode pour graver sur des plaques de cuivre avec de l'eau-forte. On dore la surface polie d'après ce pro-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 398.
(2) Ibid., LXXV, 334.

cédé; après quoi on y fait la gravure, en se bornant à enlever l'or. On passe ensuite la plaque à l'eau-forte comme à l'ordinaire. L'acide laisse l'or intact et n'attaque que les raies; de sorte qu'il est facile de corriger ensuite une faute qui aurait échappé.

PLATINAGE PAR VOIE HUMIDE. — M. *Bœttger* (1) a employé la même méthode pour produire un platinage par voie humide. L'expérience réussit le mieux lorsqu'on fait usage d'une dissolution étendue de chlorure platinico-sodique. Trois immersions suffisent; entre chaque immersion il faut essuyer la surface avec un linge fin en frottant assez fortement, apres quoi on la nettoie avec de la craie lévigée avant de replonger. Lorsqu'on dore le cuivre par la voie humide, la dorure n'a pas une belle nuance; mais si l'on a soin de recouvrir le cuivre préalablement d'une pellicule de platine, on obtient une très-belle couleur d'or.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS. FORME CRISTALLINE DU SÉLÉNIUM. — M. *Frœbel* (2) a décrit et donné le dessin de quelques cristaux de sélénium qui s'étaient formés sur le côté inférieur de la pellicule de sélénium dont se recouvre une dissolution de sélenhydrate ammonique exposé à l'action de l'air. Ce sont des figures rectangulaires qui paraissent indiquer la texture feuilletée des prismes droits du système orthotrimétrique.

FLUORURE SÉLÉNIQUE. — M. *Knox* (3) a fait passer des vapeurs de sélénium sur du fluorure plombique chauffé, et a obtenu du fluorure sélénique et du séléniure plombique. Le premier de ces produits forme des cristaux qu'on peut sublimer; ils sont solubles dans l'acide fluorhydrique concentré, mais ils se décomposent en contact avec l'eau en acide sélénieux et acide fluorhydrique.

HYDROGÈNE ARSENIQUÉ ET CHLORURE MERCURIQUE.—M. *H. Rose* (4) a examiné le précipité que produit l'hydrogène arseniqué dans une dissolution de chlorure mercurique. Ce précipité est blanc, légèrement brunâtre; il se décompose peu à peu dans l'eau en devenant plus foncé; il finit par devenir noir et ne laisse que de petits globules dans une solution d'acide arsénieux et d'acide chlorhydrique. Il est, du reste, parfaitement analogue, quant à sa nature et sa composition, à la combinaison qu'on obtient au moyen de l'hydrogène phosphoré et du chlorure mercurique; avec la seule différence, cependant, que la dernière renferme de l'eau combinée chimiquement, dont la combinaison d'arsenic est entièrement exempte. On peut représenter sa composition par la formule $Hg^3 As^2 + 3HgCl^2$. Quand on l'expose à une température élevée, elle se décompose, et le chlorure mercurique sublime, ainsi que l'arsenic métallique. On obtient par la même opération une petite quantité d'un

(1) Archiv. der Pharmacie, XXXV, 350.
(2) Pogg. Ann., XLIX, 590.
(3) L. and E. Phil. Mag., XVI, 194.
(4) Monatl. Bericht der K. Preus. Acad. der Wissensch., 1840, 243.

sublimé rougeâtre qui paraît être la combinaison $HgAs^2 + HgCl^2$ dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 99. L'acide nitrique étendu le décompose en chlorure mercureux et acide arsénieux qui se dissout. Cette composition met en évidence d'une manière bien claire la composition de l'hydrogène arsenique $H^6 As^2$.

M. *Rose* a trouvé que l'hydrogène antimonié produit un précipité d'une composition différente dans le chlorure mercurique : d'où il conclut qu'il doit exister une autre proportion entre les éléments de l'hydrogène antimonié.

Sulfate arsénieux. — M. *Schafhäutl* (1) a décrit une combinaison cristallisée d'acide sulfurique et d'acide arsénieux que dépose la fumée qui résulte du grillage des minerais de cuivre de South-Wales. Elle présente de petites tables cristallines qui attirent si rapidement l'humidité de l'air, qu'elles s'échauffent, et qui se décomposent dans l'eau. Ces cristaux se composent de :

Acide arsénieux. . .	68,250
Acide sulfurique. . .	27,643
Oxyde ferreux. . . .	3,029
Oxyde cuivrique. . .	0,420
Oxyde niccolique. . .	0,656
	99,998

En négligeant les sels métalliques, il représente leur composition par $As^2 O^3, SO^3$.

Suriodure arsénieux. — M. *Bette* (2) a fait connaître la préparation de l'iodure arsénieux, tel qu'on a commencé à l'employer en médecine comme remède extérieur contre le cancer. On fond dans un matras à col long et large trois parties d'iode et une partie d'arsenic métallique, et l'on chauffe jusqu'à ce que la combinaison en question sublime en lames éclatantes d'un rouge-brique. Comme ces lames se détachent facilement et retombent sur le mélange, il faut de temps en temps laisser refroidir le matras, pour retirer les cristaux, après quoi l'on recontinue la sublimation.

On peut aussi obtenir ces cristaux par la voie humide, en dissolvant la masse jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant; il se dépose par le refroidissement des écailles qui sont d'un rouge un peu plus foncé. Cette seconde méthode n'en fournit néanmoins que très-peu ; car la plus grande partie de la combinaison en question, réagit sur l'alcool et engendre des produits qui y restent dissous. Cette combinaison est composée de $As^2 I^6$; mais elle est généralement souillée d'un peu d'acide arsénieux, surtout celle qui a été préparée par voie humide.

(1) L'Institut, 1840, p. 356.
(2) Ann. der Pharm. xxxiii, 349.

VANADIUM. — M. *Kersten* (1) a découvert une nouvelle localité où se trouve du vanadium. Ce métal est renfermé dans les schistes cuivreux de Mansfeld, et accompagne par conséquent toutes les scories des usines de Mansfeld et le cuivre en rosette. Les scories ont une couleur bleue qui ne provient pas de titane, mais qui paraît appartenir au silicate vanadique. On n'a pas encore déterminé la forme sous laquelle les schistes cuivreux renferment le vanadium. On aura actuellement plus de facilité à se procurer des produits de ce métal.

OXYDE ANTIMONIQUE. — On sait que l'oxyde antimonique est dimorphe et qu'il cristallise soit en octaèdres, soit en prismes. Quand on brûle de l'antimoine, on obtient les deux espèces de cristaux qui sont le plus souvent mélangés dans le sublimé cristallisé.

M. *Mitscherlich* (2) a montré qu'on peut obtenir l'oxyde cristallisé en octaèdres par la voie humide, en le dissolvant dans une solution bouillante de soude caustique, jusqu'à saturation, et laissant refroidir lentement la dissolution dans un vase fermé.

Si au contraire on ajoute une dissolution bouillante de chlorure antimonieux dans une dissolution bouillante de carbonate sodique, l'oxyde se précipite sous forme de prismes qui sont parfaitement semblables aux cristaux de l'oxyde natif. Si l'on effectue la précipitation à froid, il se dépose un précipité pulvérulent qui sous le microscope paraît être composé d'octaèdres.

L'oxyde antimonique, ainsi que l'oxyde ferrique et l'alumine, ne peut pas persister en combinaison avec les alcalis, lorsqu'on opère par voie humide. Mais par la fusion ignée avec un carbonate alcalin il chasse, tout comme eux, l'acide carbonique de l'alcali, dont le poids fait connaître qu'il s'est formé la combinaison KO,Sb^2O^3 ou NaO,Sb^2O^3; si l'on reprend par l'eau, cette dernière se charge de l'alcali caustique et l'oxyde antimonique reste non dissous.

ACIDE ANTIMONIEUX.—M. *Mitscherlich* (3) a en outre cherché à prouver que l'acide antimonieux n'est pas la combinaison Sb^2O^4 connue sous ce nom, mais qu'il est composé de $Sb^2O^3 + Sb^2O^5$; c'est-à-dire qu'il est de l'antimoniate d'oxyde antimonique, analogue à la combinaison correspondante de nitrogène et d'oxygène, qui, selon toute apparence, doit se réprésenter par $N^2O^3 + N^2O^5$. L'acide antimonieux, ainsi que ce dernier, se décompose sous l'influence des alcalis et du bitartrate potassique pour former des combinaisons d'oxyde antimonique et d'acide antimonique avec l'alcali ou avec le sel potassique acide. La combinaison incristallisable de bitartrate potassique et d'antimoine qu'on obtient dans l'eau-mère après la cristallisation du tartre émétique est, d'après les expé-

(1) Correspondance privée.
(2) Pogg. Ann. XLIX, 409.
(3) Ibid., XLIX, 411.

riences de M. *Mitscherlich*, une combinaison de bitartrate potassique avec de l'acide antimonique.

SULFIDE ANTIMONIQUE. — M. *Mitscherlich* indique la méthode suivante comme la plus sûre pour préparer le sulfide antimonique, le sulphur auratum antimonii des pharmaciens. On fond ensemble 12 parties de carbonate sodique anhydre, 18 parties de sulfure antimonique, 13 parties de chaux vive et 3½ parties de soufre. On redissout la masse fondue dans de l'eau bouillante, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. La dissolution dans l'eau renferme du sulfantimoniate et de l'antimoniate sodique en telles proportions qu'ils se décomposent exactement en chlorure sodique et sulfide antimonique. L'emploi de la chaux a pour but de faciliter l'opération en rendant la soude caustique. Les éléments du sulfide antimonique à l'état isolé ne sont retenus dans leur combinaison que par une affinité très faible; le sulfide carbonique le transforme en sulfure antimonique ordinaire; et lorsqu'on l'expose à une température qui dépasse légèrement le point d'ébullition du soufre, il perd l'excès de soufre qu'il renferme.

MÉTHODE POUR ENLEVER L'ARSENIC DU SULFURE ANTIMONIQUE NATIF. — M. *Weigand* (1) a fait connaître la méthode suivante pour enlever l'arsenic du sulfure antimonique natif. On broie le sulfure antimonique sur un porphyre avec de l'eau, de manière à le réduire en une poudre très-fine (antimonium crudum preparatum), et on le fait digérer ensuite pendant 48 heures dans un flacon bouché, avec le double de son poids d'ammoniaque caustique, en ayant soin de le secouer à différentes reprises. L'ammoniaque extrait pendant cette opération la plus grande partie du sulfure d'arsenic, de sorte qu'il n'en reste que des traces. Il est d'une si haute importance pour la médecine de délivrer le sulfure antimonique de l'arsenic qui l'accompagne, qu'il faudrait que de nouvelles expériences vinssent confirmer l'efficacité de cette méthode, et qu'elle fût adoptée généralement dans le cas où elle serait approuvée.

SELS EN GÉNÉRAL. LEUR DÉCOMPOSITION PAR VOIE HYDROÉLECTRIQUE. — M. *Daniell* (2) a examiné quelques phénomènes qui se présentent dans la décomposition des sels par voie hydroélectrique. Il a tâché de montrer que lorsque la dissolution d'un sel se décompose en acide et base, et que l'eau se décompose à la même occasion en gaz oxygène et gaz hydrogène, ces quatre corps correspondent entre eux de telle façon, qu'il y a un atome de sel décomposé pour chaque atome d'eau décomposé. Si l'on fait passer le même courant simultanément à travers un bain de chlorure plombique fondu, et que l'on compare la quantité de plomb réduit pendant le même temps avec la quantité d'eau décomposée, on trouve qu'il

(1) Pharm. centr. Blatt. p. 175.

(2) Ann. der Chemie und Pharm., XXXVI, 32.

s'est décomposé 1 atome de chlorure plombique pour 1 atome d'eau décomposée. Il y avait aussi eu par conséquent un atome de sel décomposé dans la dissolution; or, comme d'après la loi de M. *Faraday*, la décomposition d'un même courant, produit toujours d'une manière constante des équivalents égaux des matières qu'il isole, il n'aurait pu se décomposer dans la dissolution saline, ou qu'un équivalent d'eau ou qu'un équivalent de sel. Pour arriver à la vérité à cet égard, il décomposa une dissolution saturée de chlorure sodique, partagée en deux parties par une membrane humide, et prit pour pôle positif une lame d'étain pesée préalablement. Il fit passer le courant à travers un bain de chlorure plombique fondu pour déterminer la force du courant au moyen de la quantité de plomb réduit Il ne se dégagea aucun gaz de la lame d'étain pendant l'expérience, et il n'y avait point de chlore libre dans la liqueur, mais il se porta de la soude autour du fil négatif, et il se dégagea du gaz hydrogène. Lorsqu'on interrompit l'expérience, il se trouva que la lame d'étain avait perdu de son poids une quantité correspondant au nombre équivalent du plomb réduit. Il était donc clair qu'en décomposant les sels de telle manière que la base s'assemble à l'état oxydé autour du conducteur négatif, la décomposition de l'eau n'est qu'un phénomène secondaire. Il ne s'était point dégagé d'oxygène dans l'expérience que nous venons de rapporter, parce qu'il n'y avait point eu d'eau décomposée par l'électricité; mais le sodium, qui aurait dû se déposer sur le conducteur, s'était oxydé sur le conducteur négatif aux dépens de l'eau, et avait de cette manière donné naissance à l'hydrogène qui s'y dégageait.

M. *Daniell* conclut de cette expérience que les oxysels ne sont point composés d'un acide et d'une base, mais de métal et d'un corps halogène composé. Lorsqu'un sel se décompose entre deux fils de platine et qu'il se dégage de l'oxygène et de l'hydrogène, l'oxygène isolé au pôle positif, est une conséquence de la décomposition du corps halogène composé, et l'hydrogène qui paraît au pôle négatif, provient de l'oxydation du métal aux dépens de l'eau, de sorte que le phénomène dans son entier, s'accorde avec la loi de M. *Faraday*. En conséquence de cela, M. *Daniell* établit une théorie pour la constitution des sels, analogue à celle des sels haloïdes, et invente une toute nouvelle nomenclature pour les oxysels.

Il serait difficile d'apprécier l'importance que peuvent avoir ces essais et cette théorie. Quant aux essais, il n'est point facile de déterminer, avec une certaine précision, la quantité d'un sel à base alcaline qui a été décomposée. On n'a point ajouté, en décrivant les expériences mentionnées avec l'étain et le chlorure sodique, s'il s'est formé du chlorure stanneux, ou du chlorure stannique, ou bien s'il s'est formé la combinaison intermédiaire, circonstances qui auraient considérablement influé sur la quantité d'étain dont un équivalent de chlore se serait emparé.

On verra dans ce qui suit que ces essais n'ont point été jugés par une

opinion plus profonde sur la nature du phénomène. Il sépara une dissolution de sulfate cuivrique d'une solution faible d'hydrate potassique, au moyen d'une vessie humide, et y fit passer un courant hydroélectrique en plongeant dans chacun des liquides l'un des fils de platine qui servaient de conducteurs à la pile, de sorte qu'il se dégageait de l'hydrogène sur le fil de platine qui plongeait dans la dissolution de cuivre, tandis qu'il se dégageait de l'hydrogène sur le fil qui plongeait dans la liqueur alcaline. Au bout de dix minutes, il s'était formé une pellicule de cuivre sur la vessie du côté de la solution de cuivre; et après un certain temps, la quantité de cuivre avait augmenté et s'était mêlée d'oxyde cuivrique et d'oxyde hydraté. Voici comment il explique ce phénomène. Le sel de cuivre se décompose tout seul, l'acide sulfurique et l'oxygène se séparent et se portent sur le conducteur positif, et le cuivre s'achemine vers le conducteur négatif. Il est arrêté par la membrane, et donne alors son énergie positive à l'hydrogène de l'eau de la solution de potasse, qui se porte sur le conducteur négatif et s'y dégage.

Pouvoir des sels d'absorber de l'eau de cristallisation de l'air. — M. *Blücher* (1) a fait voir que quelques sels qui ne s'effleurissent pas et qui renferment de l'eau de cristallisation dont on peut les priver en les chauffant sans les faire entrer en fusion, peuvent reprendre de l'air, toute l'eau perdue, après un espace de temps plus ou moins long. Les sels qu'il a employés dans ses expériences sont : le sulfate magnésique, le sulfate zincique, le sulfate niccolique, le sulfate sodique, le *b* phosphate sodique, le *c* phosphate sodique, et le chlorure barytique. Ces sels reprirent tous leur eau, à l'exception des sels effleurissants, du sulfate sodique qui n'en reprit point, et du *c* phosphate sodique qui de 24 atomes d'eau perdus, n'en reprit que 15. L'alun, à base de potasse et le borax ne reprirent leur eau que fort lentement, mais ils paraît qu'ils peuvent malgré cela reprendre toute l'eau qu'on leur enlève par la chaleur.

Solubilité dans l'eau de mélanges de sels. — Une question de chimie qui a été peu abordée, consiste à déterminer les quantités relatives de tous les sels mélangés qui se dissolvent dans une et même quantité d'eau insuffisante pour dissoudre tout le mélange. En faisant abstraction de la solubilité relative de chaque sel en particulier, il y a plusieurs circonstances qui peuvent exercer une influence sur leur faculté de se dissoudre, telles que, des quantités inégales, des décompositions réciproques, des formations de sels doubles, etc., etc. M. *Kopp* (2) vient de faire différentes expériences sur ce sujet.

M. *Kopp* employa dans ses expériences des sels qui avaient ou la même base ou le même acide, et composa le mélange d'équivalents égaux,

(1) Pogg. Ann., L, 541.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XXXIV, 260.

pour éviter toute décomposition réciproque, et les conséquences qui pourraient résulter des quantités indéterminées dont le mélange serait composé.

Ces expériences le conduisirent au résultat général, que des sels de même base se dissolvent dans des proportions différentes, mais elles n'ont fait ressortir aucune loi déterminée pour les quantités relatives; tandis que les sels qui renferment des bases différentes, combinées avec le même acide, se dissolvent en telles proportions, que le sel qui renferme la base la plus puissante se dissout dans l'eau comme s'il avait été seul, et le sel à base plus faible se dissout dans cette dissolution en proportions variables que l'on ne peut encore rattacher à aucune loi fixe. Il explique quelques exceptions qui se présentent par la possibilité de la formation de sels doubles, qui ne persistent comme tels qu'à l'état de dissolution. Quant aux détails des expériences et pour les résultats numériques, j'invite le lecteur à consulter le mémoire original.

SELS A BASE ALCALINE. FORME DE CRISTALLISATION DU SALPÊTRE.— M. *Miller* (1) a décrit et dessiné la forme de cristallisation du salpêtre, il a déterminé la grandeur des angles, ainsi que les positions des axes optiques et l'influence qu'elles exercent sur les rayons lumineux.

IODURE POTASSIQUE. — M. *Scanlan* (2) a observé que l'iodure potassique qu'on rencontre dans le commerce est souvent souillé par de l'iodate potassique, inconvénient qu'il faut prévenir lorsque le sel est destiné à être employé comme remède. Un moyen très-simple de découvrir ce mélange, consiste à dissoudre l'iodure potassique dans un peu d'eau, et d'y verser goutte à goutte une dissolution d'acide tartrique. Il se forme de la crème de tartre et la liqueur renferme de l'acide iodhydrique libre, qui est incolore au premier moment lorsqu'on n'a affaire qu'à du sel pur et qui devient jaune au bout de quelques instants, par l'influence de l'air. Si le sel renferme d'avance de l'iodate potassique, il se forme aussi, dans la liqueur, de l'acide iodique libre qui est décomposé aussitôt par l'acide iodhydrique, et il se précipite de l'iode.

M. *Kane* (3) a décrit une forme peu commune de l'iodure potassique: elle consiste en longs prismes rectangulaires et transparents, terminés tantôt pyramidalement par quatre faces, tantôt par une seule face, auquel cas il arrive quelquefois que les angles sont remplacés par de petites facettes triangulaires. Quelques-uns de ces cristaux avaient la particularité de présenter dans la coupe transversale une enveloppe extérieure d'une masse cristalline limpide, qui partageait quelquefois le

(1) Pogg. Ann., L, 376.
(2) L. and E. Phil. Mag., XVII, 316.
(3) Ibid., XVI, 222.

cristal d'un côté à l'autre, sous forme d'une croix rectangulaire. L'intervalle entre l'enveloppe et les bras de la croix était composé de cubes remplis d'une masse cristalline non transparente, grenue et poreuse. Ce sel était d'une pureté chimique parfaite.

HYPOSULFITE SODIQUE. MODE FACILE DE LE PRÉPARER. — Une méthode plus facile de préparer l'hyposulfite sodique a acquis de l'importance, depuis l'application journalière de ce réactif à la photographie. M. *Capaun* (1) propose la suivante : On fait bouillir une dissolution étendue d'hydrate sodique avec du soufre jusqu'à saturation. On fait ensuite passer dans la liqueur du gaz acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une très-petite partie de NaS^5 non décomposé. On s'assure de ce fait en filtrant une petite partie de la liqueur, qui doit avoir une couleur jaune très-pâle. S'il en est ainsi, on filtre le tout et l'on évapore par l'ébullition jusqu'à consistance sirupeuse. L'air ambiant exerce une influence sur le NaS^5 restant et le transforme aussi, pendant l'ébullition, en hyposulfite sodique. Le sel en question cristallise ensuite dans la liqueur sirupeuse. Quand ce sel est sec, il est inaltérable à l'air.

S'il reste encore du sulfure sodique dans le sirop, on n'a qu'à le mélanger avec la moitié de son volume d'alcool et le bien secouer. L'alcool extrait le sulfure sodique et surnage sur la dissolution aqueuse qu'on abandonne à la cristallisation sans enlever la couche supérieure.

Il me semble qu'il serait plus avantageux de modifier cette opération de telle manière, qu'on saturerait une dissolution de carbonate sodique par de l'acide sulfureux dégagé au moyen de charbon pilé et d'acide sulfurique, pour se procurer du bisulfite. On mêlerait alors à cette dissolution du foie de sodium préparé par voie humide, et lorsqu'il y aurait un léger excès on filtrerait et on évaporerait jusqu'à cristallisation.

PHOSPHATE SODIQUE ET ACIDE CARBONIQUE. — M. *Pagenstecher* (2) a remarqué que le phosphate sodique qui, à l'état sec, n'absorbe point d'acide carbonique, en dissout au contraire une quantité beaucoup plus considérable que l'eau pure, lorsqu'on fait passer du gaz acide carbonique dans une dissolution de phosphate sodique. D'après ses expériences, l'eau dissout sans pression une quantité d'acide carbonique qui correspond à deux équivalents pour chaque équivalent de $P^2O^5,2NaO$; il est donc probable que l'acide carbonique partage le sel en $NaO,P^2O^5 + NaO,2CO^2$.

ANTIMONIATE SODIQUE. — L'antimoniate sodique, d'après M. *Mitscherlich* (3), cristallise le mieux d'une dissolution qui renferme un excès de soude caustique. Les cristaux sont des prismes à base carrée, termi-

(1) Jour. für pr. Chemie, XXI, 313.
(2) Buchner's Repertorium Z. R., XXII, 318.
(3) Pogg. Ann., XLIX, 410.

nés par une face horizontale. Les angles et les arêtes sont toujours vives. Les prismes sont souvent si courts qu'ils forment des tables. Tous les essais que fit M. *Mitscherlich* dans le but d'obtenir de l'antimonite sodique, lui fournirent constamment un sel qui avait la forme que nous venons de citer, et qui était par conséquent de l'antimoniate; la liqueur renfermait du reste de l'oxyde antimonique dissous dans l'excès de soude. C'est cette circonstance qui le conduisit à l'opinion que nous avons exposée plus haut, page 63, sur la nature de la constitution de l'acide antimonieux.

MALATE AMMONIQUE. — M. *Buchner*, jeune (1), a examiné le bimalate ammonique. Il présente de grands cristaux qui se dissolvent difficilement et qui forment des tables rectangulaires dont les côtés se terminent par des biseaux. Ils appartiennent au système rhomboédrique, et se laissent cliver facilement suivant une direction, moins facilement suivant la seconde direction, et pas du tout suivant la troisième. L'analyse s'accordait parfaitement avec la formule $N^2H^8O,\overline{M} + H^2O,\overline{M}$.

SELS TERREUX. CARBONATE MAGNÉSIQUE. — M. J. *Davy* (2) a examiné un sel cristallisé en prismes, qui s'était déposé d'une dissolution de carbonate magnésique dans de l'eau saturée d'acide carbonique par la pression : c'était le sel ordinaire $MgO,CO^2 + 3H^2O$. Mais il a observé en outre qu'il ne se décomposait point par l'ébullition dans l'eau; que l'eau, au contraire, dissolvant $\frac{1}{1000}$ de son poids à + 16°, on pouvait obtenir cette quantité inaltérée après l'évaporation de la dissolution.

BORATE MAGNÉSIQUE. — M. *Rammelsberg* (3) a examiné le sel double de borate sodique et de borate magnésique qu'on obtient sous forme cristalline dans une dissolution qui renferme un mélange de borax et de sulfate magnésique. Les proportions relatives de ces sels peuvent varier, mais les cristaux restent invariablement les mêmes. Il les a trouvés composés de :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Magnésie. . . .	8,437	2	7,993
Soude.	6,139	1	6,048
Acide borique . .	34,349	5	33,746
Eau.	51,075	30	52,211

D'où il résulte la formule $NaO,2BO^3 + 2MgO,3BO^3 + 30H^2O$.

Si l'on dissout ce cel dans de l'eau très-froide et qu'on soumette la dissolution à une ébullition prolongée, il se précipite un sel insoluble à chaud, qui se dissout de nouveau par le refroidissement. M. *Wœhler* avait déjà observé ce sel auparavant. En filtrant la dissolution bouillante

(1) J. de Pharm., XXVI, 694.
(2) L. and E. Phil. Mag., XVII, 346.
(3) Pogg. Ann., XLIX, 451.

et lavant le précipité, on obtient un borate magnésique hydraté dont la composition a été déterminée :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Magnésie. . . .	34,42	3	33,18
Acide borique . .	20,62	1	18,67
Eau.	46,96	10	48,15

$= 3MgO,BO^3 + 10H^2O$. Cette différence entre le calcul et l'analyse ne peut provenir que d'une petite quantité d'un sel moins basique qui s'est mêlé au sel qu'on a analysé.

Il est probable que la potasse et l'ammoniaque donnent des combinaisons correspondantes avec l'acide borique et la magnésie, mais ils sont doués d'une si grande solubilité qu'on ne peut pas être sûr de les séparer entièrement et qu'ils persistent dans une eau-mère très-impure.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée d'acide borique avec de l'hydrate magnésique, on obtient une liqueur qui, par l'évaporation, dépose une croûte saline composée d'un triborate hydraté. Sa composition s'accorde parfaitement avec la formule $MgO,3BO^3 + 8H^2O$.

On obtient ce sel ordinairement aussi lorsqu'on fait bouillir du carbonate magnésique avec une dissolution d'acide borique; M. *Rammelsberg* a cependant obtenu une fois de cette manière un autre sel qui se sépara sous forme grenue et qu'il a trouvé composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Magnésie. . . .	5,585	1	6,27
Acide borique . .	54,184	6	53,41
Eau.	40,231	18	41,32

d'où l'on déduit la formule $MgO,6BO^3 + 18H^2O$.

Comme l'on doit probablement envisager ces sels comme des sels doubles de magnésie et d'eau (pour base) avec de l'acide borique, on a raison de croire qu'ils peuvent se présenter encore dans plusieurs autres proportions.

CARBONATE GLUCIQUE. — M. le comte *Schaffgotsch* (1) a analysé le carbonate glucique. Il le trouva composé de :

Glucine. . . .	47,53
Acide carbonique.	17,57
Eau	34,90

ce qui correspond à la formule $G^2O^3,3CO^2 + 12H^2O$.

SELS MÉTALLIQUES. SELS DE FER; BLEU DE BERLIN SOLUBLE.— MM. *Stephen* et *Nash* (2) ont trouvé un moyen très-imple de rendre le bleu de Berlin soluble dans l'eau. On extrait d'abord l'alumine et l'oxyde ferrique en excès qui se trouvent dans le bleu de Berlin ordinaire, en le

(1) Pogg. Ann., L, 185.
(2) Journ. für pr. Chem., XX, 175.

faisant digérer pendant quelques heures dans de l'acide chlorhydrique et le privant ensuite de l'acide par des lavages ; on peut aussi employer du bleu de Paris qui soit pur préalablement. Lorsqu'on broie le bleu de Berlin pur ou purifié, avec 1/6 de son poids d'acide oxalique et un peu d'eau, jusqu'à ce que le tout soit parfaitement mélangé, le sel de fer se dissout dans l'eau qu'on ajoute et on peut le filtrer à travers du papier. S'il restait quelque chose d'insoluble sur le filtre on n'aurait qu'à ajouter une nouvelle quantité d'eau. Il faut employer une quantité d'eau égale à 40 ou 50 fois le poids du bleu de Berlin qu'on a broyé ; on obtient ainsi un liquide d'un bleu foncé dont on peut se servir pour colorer des sirops ou comme d'encre à écrire.

Si, lorsqu'on a préparé soi-même du bleu de Berlin et qu'on l'a bien lavé, on saupoudre la masse humide d'un peu d'acide oxalique, elle se transforme en un sirop. On ne doit point croire qu'une grande quantité d'acide oxalique rende le sel plus soluble ; tout au contraire, un excès ne contribue qu'à précipiter ce qui s'était dissous d'abord. Mais si l'on filtre la liqueur, le précipité se dissout alors dans l'eau pure.

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on traite une dissolution d'un sel ferreux par du cyanure ferrico-potassique, ressemble entièrement, quant à son aspect extérieur, au bleu de Berlin ; mais, si la décomposition s'effectue exactement, il doit avoir une autre composition, savoir : $3FeCy^2 + Fe^2Cy^6$. M. *Wœlckel* (1) a analysé ce sel sous la direction de M. *Wœhler* et l'a trouvé composé de

Fer.	39. 689
Potasse.	7. 805
Cyanogène. . . .	52. 506

d'où l'on déduit la formule $(Fe^2Cy^6 + 3\,KCy^2) + 4\,(Fe^2Cy^6 + 3FeCy^2)$; il se rapprocherait par conséquent assez du bleu de Berlin soluble dans l'eau, que j'ai décrit et analysé (2).

CYANURE DE FER PRÉCÉDENT.—M. *Jones* (3) a donné les détails suivants sur le cyanure de fer dont il a été question plus haut : Lorsqu'on fait passer le gaz acide hypochloreux, dégagé par le chlorure de chaux ordinaire et l'acide chlorhydrique, dans une dissolution de cyanure ferroso-potassique, jusqu'à refus complet, la liqueur ne répand point l'odeur du chlorure cyanique, ni de l'acide cyanhydrique, mais elle devient jaune-foncé tirant sur le vert. Après l'évaporation elle produit des cristaux rouge-pâle analogues au cyanure ferrico-potassique, mais la dissolution de ces cristaux produit avec les sels ferriques un précipité vert. Ce précipité ne paraît point être le cyanure de fer vert de M. *Pelouze* $FeCy^2 +$

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 339.
(2) Lehrb. der Chemie, 3e aufl., IV, 416.
(3) Archiv. der Pharm., XXIII, 33.

Fe^2Cy^6, car il ne bleuit point à l'air, et l'on peut le fixer sur des étoffes comme une couleur de teinture. M. *Jones* ne dit pas comment il procède pour obtenir de l'acide hypochloreux et non du chlore en traitant le chlorure de chaux par l'acide chlorhydrique; malgré cela ses données méritent l'attention, car si le fait est exact il devrait être étudié de plus près. Son nouveau sel produit un précipité bleu avec les sels ferreux. Ce ne peut donc pas être $KCy^2 + Fe^2Cy^?$, où la combinaison correspondant à celle de M. *Pelouze*.

Silicate ferrique. — M. *Mulder* (1) a examiné la combinaison connue sous le nom de *arbor Martis*, qui se forme lorsqu'on jette un morceau d'un sel ferreux solide dans une dissolution de liquor silicum (une dissolution de silicate et de carbonate potassique). La formation des branches provient de ce qu'il se dégage une bulle d'acide carbonique en même temps qu'il se forme un précipité qui l'entoure, de sorte qu'à mesure qu'une bulle de gaz s'élève elle se trouve entourée d'un précipité et il se forme un cylindre creux de la combinaison silicique. Chaque branche se termine à sa partie supérieure par une pointe arrondie et le tuyau se trouve plein d'acide carbonique, si l'extrémité ne s'est pas ouverte et ne l'a pas laissé échapper. M. *Mulder* rassembla ses branches, il les broya sous l'eau, il lava la masse et l'analysa; opération pendant laquelle l'oxyde ferreux s'oxyda complétement. Il les trouva composées de silicate ferrique et de carbonate potassique d'après la formule $3Fe^2O^3, SiO^3 + KO,CO^2$. Si au contraire on verse une dissolution de chlorure ferrique dans la liqueur siliceuse, on obtient un précipité d'une autre composition, qui s'approche de la formule $KO,2SiO^3 + 2(Fe^2O^3,2SiO^3) + 2(KO,CO^2)$.

Acétate ferrique. — M. *Bette* (2) a analysé l'acétate ferrique soluble qu'on obtient en dissolvant de l'hydrate d'oxyde ferrique pur et encore humide, dans de l'acide acétique de 1,045 p. sp., dont on prend moins qu'il ne faut pour dissoudre toute la masse d'oxyde. C'est un sel basique dont il a fait trois analyses qui s'accordent avec la formule $Fe^2O^3,3\overline{A} + 2Fe^2O^3$ Le résultat de cette analyse diffère considérablement de celui de M. *Jansen* que nous avons mentionné dans le Rapport précédent, page 88, et d'après lequel l'acide acétique serait combiné avec une quantité précisément double d'oxyde ferrique de celle que M. *Bette* a trouvée.

Tartrate ferrique et tartrate potassique. — M. *Wackenroder* (3) a essayé de montrer que le sel qu'on obtient en faisant digérer ensemble dans l'eau du bitartrate potassique et des copeaux de fer, est parfai-

(1) Bulletin des Sc. phys. et nat. en Néerlande, 1840, p. 182.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 136.
(3) Archiv. der Pharm., XXI, 65.

tement identique avec celui qui se forme par le même sel potassique et l'oxyde ferrique. Cette recherche a confirmé les données de MM. *Soubeiran* et *Capitaine* sur le second procédé, dont il a été question dans le Rapport 1840, pag, 89, et qui explique en même temps ce qui se passe.

CHLORURE NICCOLIQUE AMMONIACAL. — M. *Erdmann* (1) a analysé les cristaux bleus de chlorure niccolique ammoniacal qu'on obtient dans la préparation par voie humide. Ils ont exactement la même composition que la combinaison incolore qui se produit lorsqu'on sature de l'oxyde niccolique anhydre avec du gaz ammoniac sec, savoir $NiCl^2 + 3N^2H^6$. Leur couleur aurait pu faire soupçonner qu'ils renferment de l'eau combinée chimiquement. M. *Erdmann* fondait ce soupçon sur ce que le sel obtenu par voie humide est cristallisé, tandis que l'autre est sous forme pulvérulente.

ACÉTATE ZINCIQUE — M. *Wœlckel* (2) a soumis de l'acétate zincique anhydre à la distillation sèche, et a obtenu un sublimé cristallin outre les produits de la décomposition de l'acide acétique, tels que l'acétone, l'acide carbonique, l'huile empyreumatique (Dumasine) et de l'acide acétique libre. Dans la cornue il resta un résidu composé d'oxyde zincique pur, mélangé avec un peu de charbon. Le sublimé était de l'acétate zincique avec excès d'acide acétique; mais cet excès était retenu avec si peu de force qu'il s'évaporait à l'air spontanément avec une forte odeur d'acide acétique, de sorte qu'on n'en put pas faire l'analyse. Une dissolution chaude et saturée d'acétate zincique anhydre dans l'acide acétique concentré déposa une combinaison cristalline analogue qui était également peu stable. En exposant de l'acétate zincique anhydre aux vapeurs d'acide acétique dégagé par des poids égaux d'acide sulfurique et d'acétate ferrique anhydre, il y a absorption et il se forme une combinaison que l'on peut chauffer jusqu'à + 120°, point d'ébullition de l'acide acétique, sans qu'il se dégage la moindre chose, mais qui à 140° abandonne tout l'acide absorbé sans trace de sel zincique.

SULFATE PLOMBIQUE ; DISSOLVANT DE CE SEL.—M. *Wœhler* (3) a remarqué que le sulfate plombique se dissout facilement et abondamment dans une dissolution de tartrate ammonique neutre. Une dissolution bien saturée se prend après quelque temps en une gelée ferme, analogue à l'acide silicique.

NITRITE PLOMBIQUE. — M. *Péligot* (4) a examiné trois sels qui se

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 444.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 220.
(3) Ibid., XXXIV, 235.
(4) L'Institut, 1840, 361.

forment par l'ébullition du sulfate plombique avec du plomb métallique ; il y a environ trente ans que j'ai analysé deux de ces combinaisons. Voici les formules qu'il donne aux sels qu'il a analysés.

$$2PbO,N^2O^4 + H^2O$$
$$7PbO,N^2O^4 + 3H^2O$$
$$4PbO,N^2O^4 + H^2O$$

C'est le premier et le dernier que j'ai analysé : la quantité de plomb que j'ai obtenue pour le premier est la même que celle qu'il a obtenue ; et quant au troisième, nos résultats s'accordent parfaitement. J'ai envisagé la combinaison intermédiaire comme un mélange et ne l'ai pas analysée par cette raison. Pour le premier sel j'ai calculé l'oxydation du nitrogène dans mes expériences, à l'état de N^2O^3 ; et j'ai tenu compte comme étant de l'eau, de ce qui n'était pas de l'acide nitreux et qui s'échappait pendant la calcination du sel. M. *Chevreul* montra plus tard que les sels qu'on obtient par ce procédé, renferment aussi des nitrates basiques : j'ai répété moi-même ces expériences, qui se sont confirmées ; et j'ai réuni les résultats dans leur entier dans les *Éléments de Chimie*, à l'article du *Nitrite plombique*.

M. *Péligot* a déterminé le degré d'oxydation du nitrogène en dissolvant le sel dans de l'acide acétique et ajoutant de l'hyperoxyde plombique qui oxyda l'acide nitreux et le transforma en acide nitrique. En dissolvant ensuite la portion réduite à l'état d'oxyde plombique, il put déterminer, par la perte de poids de l'hyperoxyde, combien d'oxygène la combinaison de nitrogène avait dû prendre pour se convertir en acide nitrique. Il n'y a rien à dire contre cette opération, qui est bien imaginée et doit conduire à un résultat exact lorsqu'elle est bien exécutée. M. *Péligot* ajoute qu'il n'est probablement pas parfaitement exact d'envisager ces sels comme étant composés de la manière dont les formules citées l'indiquent, mais qu'il faudrait plutôt les considérer comme des combinaisons de nitrate et de nitrite. Les formules pour ces deux sels deviennent alors :

$$2PbO,N^2O^3,2HO^2 + 2PbO,N^2O^5$$
et $$3PbO,N^2O^5 + 4PbO,N^2O^3 + 2H^2O.$$

Ce dernier sel, qu'on n'envisageait pas auparavant comme un sel distinct, se forme immédiatement lorsque 2 poids atomiques de nitrate plombique se sont combinés avec 3 poids atomiques de plomb métallique, et se dépose sous forme de cristaux oranges doués d'une solubilité très-faible. Ils exigent 300 parties d'eau bouillante et 1250 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Chromate plombique. — M. *Marchand* (1) a montré que lorsqu'on chauffe fortement du chrômate plombique, l'acide chrômique perd une

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 16.

certaine quantité d'oxygène, mais ne se réduit jamais complétement à l'état d'oxyde chrômique. Lorsqu'on mélange intimement de l'oxyde chrômique avec une quantité plus considérable d'oxyde plombique qu'il n'en faut pour saturer l'acide, et qu'on porte ce mélange au rouge dans un courant d'oxygène, il absorbe une quantité d'oxygène égale à celle que l'acide retient opiniâtrement quand on l'expose à une température très-élevée. Ceci prouve qu'il se forme pendant la décomposition une certaine combinaison, qui est stable à une température élevée. 4 atomes de chrômate plombique perdent 3 atomes d'oxygène, d'où résulte la combinaison $PbO,Cr^2O^3 + 3PbO,2CrO^3$.

CHROMATE STANNIQUE. M. *Leykauf* (1) a remarqué que lorsqu'on verse du chrômate potassique neutre dans une dissolution de chlorure stanneux oxydée préalablement par de l'acide nitrique et à laquelle on a ajouté une quantité d'acide chlorhydrique égale au quart du poids du sel d'étain, il se forme le précipité brun ordinaire qui après avoir été bien lavé, et chauffé au rouge fortement, devient violet et peut être employé comme couleur d'émail, où il produit toutes les nuances intermédiaires entre le rose le plus clair et le violet le plus foncé (voyez le Rapp. 1837, p. 104, Ed. S.).

CHLORURE CUIVREUX. — M. *Mitscherlich* (2) a observé que le chlorure cuivreux (et surtout celui que le chlorure stanneux précipite d'une dissolution de chlorure cuivrique) qu'on dissout jusqu'à saturation dans de l'acide chlorhydrique chaud, se dépose par le refroidissement en cristaux incolores. Ces cristaux sont des tétraèdres. Ce chlorure cuivreux se dissout dans des dissolutions chaudes de chlorure potassique et de chlorure sodique. Dans la dissolution de chlorure potassique, il se forme des cristaux anhydres de $2\,KCl^2 + Cu^2Cl^2$ qui possèdent la forme du chlorure potassique. Le sel double avec le sodium est trop soluble pour pouvoir être obtenu à l'état cristallisé.

Les sels doubles du chlorure cuivrique avec le chlorure potassique et le chlorure ammonique, cristallisent en octaèdres à base carrée, et sont composés de :

$$KCl^2 + Cu\,Cl^2 + 2H^2O$$

$$\text{et} \quad N^2H^8Cl^2 + Cu\,Cl^2 + 2H^2O$$

SELS ZINCIQUES ET CUIVRIQUES AVEC L'AMMONIAQUE. — M. *Kane* (3) a examiné plusieurs combinaisons des sels zinciques et cuivriques avec l'ammoniaque, ainsi que plusieurs sels basiques. Je renvoie le lecteur au mémoire original tant pour les détails que pour les opinions théoriques, dont il a du reste été question dans le rapport précédent.

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 127.
(2) Pogg. Ann. XLIX, 401.
(3) Ann. de Ch. et de Phys., LXII, 263.

CHLORURE MERCUREUX. — M. *Mialhe* (1) a attiré l'attention sur la propriété du chlorure mercureux de produire des sels doubles de chlorure mercurique et du mercure métallique, lorsqu'on le soumet à l'action des chlorures potassique, sodique et ammonique à l'état de dissolution. Cette circonstance mérite toute l'attention des médecins. On a vu des exemples d'empoisonnements qui ont entraîné la mort, pour avoir administré à la fois du calomel et du sel ammoniac. Un pharmacien, M. *Pettenkofer*, accusé d'avoir commis une erreur, prouva pour se défendre que le calomel en contact avec le sel ammoniac et l'eau avait produit un sel double de chlorure mercurique et de sel ammoniac, et du mercure métallique.

CHLORURE MERCURIQUE AMMONIACAL. — M. *Mitscherlich* (2) a découvert une nouvelle combinaison de chlorure mercurique et d'ammoniaque. Pour se la procurer on porte à l'ébullition une dissolution de sel ammoniac à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque caustique, et l'on y verse une dissolution de chlorure mercurique tant que le précipité produit se redissout. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux sous forme de dodécaèdres de grenat. Ce sel est composé de $HgCl^2 + N^2H^6$.

IODURE MERCUREUX. — M. *Souville* (3) a montré que lorsqu'on traite à chaud de l'iodure mercureux avec de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec dégagement d'oxyde nitrique ou d'acide sulfureux, et que par le refroidissement il se dépose un sel sous forme cristalline qui, dans le premier cas, est composé de $HgO, N^2O^5 + HgJ^2$, et dans le second cas de $HgO, SO^3 + HgJ^2$. Tous les deux présentent des cristaux lamelleux que l'eau décompose.

SULFATE ET NITRATE MERCURIQUES AVEC L'AMMONIAQUE.—M. *Kane* (4) a décrit quelques combinaisons de sels mercuriques avec l'ammoniaque. Le sulfate mercurique basique traité par l'ammoniaque avec le concours de la chaleur devient blanc, et se convertit en une combinaison d'amide composée de $3HgO,SO^3 + HgN^2H^4$. Lorsqu'on la chauffe, elle devient d'abord brune, puis elle se décompose complétement. Il est probable, d'après les expériences de M. *Mitscherlich*, dont il a été question page 48, que la combinaison brune qui donne naissance à de l'eau pendant sa formation est $HgO,SO^3 + Hg^3N^2$ et renferme du nitrure de mercure.

Le sulfate mercureux donne avec l'ammoniaque une combinaison ana-

(1) Journ. de Pharm., XXVI, 108.
(2) Pogg. Ann. XLIX, 406.
(3) Ibid., XLIX, 474.
(4) Ann. de Ch. et de Phys., LXXII, 225.

logue, grise et pulvérulente, qui d'après l'analyse de M. *Kane* se compose de $3Hg^2O,SO^3 + Hg^2N^2H^4$.

Lorsqu'on traite une dissolution étendue de nitrate mercurique par de l'ammoniaque caustique étendue, il se forme un précipité blanc de lait qui se dépose lentement, et qui d'après l'analyse de M. *Kane* se compose de $3HgO,N^2O^5 + N^2H^6$. Si l'on porte cette poudre à l'ébullition dans l'eau, ou bien si l'on opère la précipitation à la température de l'eau bouillante, il se forme une poudre grenue d'un blanc sale, à laquelle M. *Kane* attribue la composition $3HgO,N^2O^5 + HgN^2H^4$.

CYANURE FERROSO-POTASSIQUE AVEC CYANURE MERCURIQUE. — M. *Kane* (1) a découvert en outre une nouvelle combinaison de cyanure mercurique et de cyanure ferroso-potassique, qu'on prépare en évaporant jusqu'à cristallisation une dissolution qui renferme 2 parties de cyanure mercurique et 1 partie de cyanure jaune. Les cristaux qui se déposent par l'évaporation ressemblent par leur forme et leur couleur à ceux du cyanure ferroso-potassique; ils perdent de l'eau par l'influence de la chaleur et deviennent blancs. Ils sont composés de $FeCy^2 + 2KCy^2 + 3HgCy^2 + 4H^2O$. C'est une méthode employée en grand pour préparer le cyanure mercurique, que de décomposer le sulfate mercurique par du cyanure ferroso-potassique. Si l'on emploie un excès de ce dernier, on obtient de nouveau ce sel, et proportionnellement moins de cyanure mercurique.

CHLORURE PLATINIQUE AVEC OXYDE NITRIQUE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE. — MM. *Rogers* et *Boye* (2) ont remarqué que lorsqu'on mêle du chlorure platinique desséché avec une forte proportion d'eau régale concentrée, et qu'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, la plus grande partie du chlorure platinique reste non-dissous et combiné avec de l'oxyde nitrique. Après l'avoir recueilli sur un filtre, l'avoir séché dans une presse et préservé de l'humidité de l'air, il présente une poudre jaune, dont les plus petites parties paraissent cristallines sous le microscope. Cette poudre est inaltérable à $+100°$; elle tombe en déliquescence dans l'air, et se décompose avec dégagement de gaz oxyde nitrique quand on la dissout dans l'eau, dans l'alcool, ou dans les acides étendus. Sa dissolution dans l'eau est fortement acide après en avoir chassé tout l'oxyde nitrique. Le chlorure potassique en précipite le chlorure platinique; et si l'on soumet la liqueur acide à la distillation, il ne passe que de l'acide chlorhydrique étendu et pur. Le rapport entre le chlorure platinique et l'acide hydrochlorique $= PtCl^4 + H^2Cl^2$, dont 5 at. sont combinés avec 2 at. de N^2O^2 et 10 at. d'eau : ce qui conduit à la formule $5(PtCl^4 + H^2Cl^2) + 2N^2O^2 + 10H^2O$.

(1) Journal für pr. Chemie, XIX, 405.

(2) Trans. of the Amer. Phil. Society, t. VI, part. I, p. 59.

L'analyse a produit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Platine.	40,26	5	41,82
Hydrogène.	0,42	30	0,43
Chlore.	43,89	10	45,01
Oxyde nitrique. . .	4,90	2	5,11
Oxygène.	7,06	10	7,63
	97,53		100,00

ANALYSES CHIMIQUES. MÉTHODE DE M. *Abich* POUR ANALYSER DES SILICATES QUI RENFERMENT UN ALCALI. — M. *Abich* (1) a fait connaître la modification suivante de l'emploi de la baryte pour les analyses de silicates qui renferment un alcali : On broye en poudre fine le minéral en question et on le mêle dans le creuset de platine avec 4 fois son poids de carbonate barytique. On introduit le creuset de platine dans un creuset d'argile réfractaire dans un bain de carbonate magnésique pulvérisé, et on recouvre le creuset d'argile de son couvercle. On chauffe le creuset dans la forge de *Sefstrœm*, en ayant soin, dès que la masse de charbon est en incandescence, d'activer le soufflet à tel point que la chaleur atteigne rapidement son maximum : on entretient cette chaleur 8 ou 10 minutes pour les minéraux qui renferment une plus grande proportion d'alcali ; et lorsqu'ils en renferment moins, on pousse le feu pendant 15 minutes. La masse entre en fusion complète à cette température élevée, et la décomposition s'opère entièrement. Si la masse est grenue ou boursouflée après avoir retiré le creuset, il faut le remettre au feu jusqu'à ce qu'elle se fonde parfaitement. Cette méthode peut aussi être mise à profit pour des minéraux qui ne renferment pas d'alcali ; mais pour lesquels il fallait employer jusqu'à présent de l'alcali caustique pour les décomposer par la chaleur : tels sont le corindon et le distène, par exemple.

MÉTHODE DE M. *Rose* POUR ANALYSER LES ALUMINATES. — M. *Rose* (2) a montré que le corindon et les aluminates réduits à l'état de poudre fine se dissolvent complétement par la fusion dans le bisulfate potassique, et que la masse fondue se dissout sans résidu dans l'eau. Dans ce but on réduit le minéral en poudre fine, dans un mortier d'acier ; on le tamise dans de la batiste fine et on le fond ensuite dans un creuset de platine avec un excès de bisulfate potassique au-dessus de la lampe à esprit-de-vin à double courant. On ne doit point pulvériser le minéral dans un mortier d'agate, parce qu'il s'y charge de silice. M. *Rose* a prouvé par l'expérience que la silice qu'on a trouvée dans le corindon, le spinelle, le gahnite, le cymophane, etc., etc., dans les analyses qu'on en a données, provenait toujours de silice survenue, et que ces minéraux se

(1) Pogg. Ann., L, 125.
(2) Ibid., LI, 245.

trouvent être entièrement dépourvus de silice, quand on les analyse par cette nouvelle méthode. M. *Rose* ajoute qu'il est nécessaire de reprendre par l'acide chlorhydrique l'alumine que l'ammoniaque précipite, parce qu'elle se sépare sous forme de sulfate basique, et de la précipiter une seconde fois par l'ammoniaque pour l'avoir à l'état de pureté et pouvoir la peser.

SÉPARER L'ALUMINE DE LA GLUCINE. — M. *C.-G. Gmelin* (1) et M. le comte *Schaffgotsch* (2) ont découvert en même temps la propriété de la glucine de se précipiter de sa dissolution dans la potasse caustique par l'ébullition, si la dissolution est étendue, tandis que l'alumine reste dissoute. On a donc deux moyens pour les séparer : ou bien on les dissout toutes deux en les faisant bouillir dans une solution de potasse concentrée, on laisse refroidir, on étend la dissolution, on lave la portion précipitée et l'on achève de précipiter la glucine en faisant bouillir la liqueur étendue; ou bien on verse sur le mélange une dissolution étendue et bouillante de potasse caustique, on prolonge l'ébullition pour extraire l'alumine, puis on extrait la glucine de la masse bien lavée en la faisant bouillir dans une dissolution concentrée de potasse caustique. Il est probable que la glucine précipitée par l'ébullition de la solution de potasse étendue renferme de la potasse en combinaison chimique, car elle est indissoluble dans la lessive froide après cette opération; mais des lavages enlèvent toute la potasse qu'elle renferme et elle redevient soluble dans la lessive froide. Cette méthode pour séparer ces deux terres est bien préférable à la méthode ordinaire qui consiste à employer du carbonate ammonique, dont il faut ajouter un si grand excès qu'il s'y dissout en même temps un peu d'alumine.

DÉTERMINATION DE PETITES QUANTITÉS D'ACIDE PHOSPHORIQUE. — L'on sait que l'acide acétique ne dissout pas les sels basiques aluminique, plombique, ferrique, etc., etc.; M. *Schulze* (3) a utilisé cette propriété pour découvrir l'acide phosphorique dans des analyses de terres arables, de minerai de fer limoneux, etc., etc. Après avoir calciné la masse pour détruire les matières organiques, il la dissout dans de l'eau régale et précipite par l'ammoniaque. Le précipité peut renfermer de l'oxyde ferrique hydraté, de l'alumine, du phosphate calcique et magnésique, etc., etc.; il le reprend par l'acide acétique étendu, qui ne dissout pas le phosphate de fer, ni le mélange de celui-ci avec du phosphate aluminique. On peut facilement, au moyen du chalumeau, reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans la masse insoluble, d'où l'on

(1) Pogg. Ann., L, 175.
(2) Ibid., 183.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXI, 381.

peut l'en retirer par les moyens ordinaires pour le déterminer quantitativement.

Séparer le chlorure magnésique du chlorure potassique et du chlorure sodique. — On rencontre souvent de grandes difficultés, dans les analyses de minéraux ou d'eaux minérales, à séparer les dernières traces de magnésie des chlorures alcalins qu'on se propose de déterminer. Cette opération se fait très-facilement en mélangeant la dissolution concentrée avec de l'oxyde mercurique et évaporant le tout à siccité. Le chlorure magnésique se transforme en magnésie et chlorure mercurique, qui se combinent avec les chlorures alcalins pour former des chlorures doubles. On reprend la masse par l'eau, on la filtre, on l'évapore à siccité et l'on élève la température suffisamment pour chasser le chlorure mercurique. On obtient la magnésie après avoir chassé par la chaleur l'oxyde mercurique non-dissous. Il vaut la peine d'essayer si la chaux et la magnésie ne se laissent pas séparer de la même manière.

Nitrate mercureux, son application dans les analyses quantitatives. — Nous employons en général beaucoup trop rarement les sels et oxydes mercuriques dans la chimie analytique. Ils produisent souvent des séparations totales, et le mercure peut ensuite être entièrement chassé par la chaleur. La méthode ingénieuse de *Vauquelin*, qui consiste à précipiter l'acide chromique par le nitrate mercureux et à chauffer le précipité au rouge, peut être employée avec beaucoup d'avantage dans un grand nombre de cas : ainsi, par exemple, pour déterminer l'acide tungstique et l'acide antimonique, qui sont si difficiles à obtenir sous une forme qui permette d'en déterminer le poids. Lorsqu'on a une dissolution de ces acides dans un alcali, on commence par neutraliser ce dernier par de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce qu'on aperçoive un précipité, puis on précipite par le nitrate mercureux : on peut même, pour être plus sûr, précipiter un peu de sel mercureux par l'ammoniaque ; mais, en général, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à cette ressource. On lave le précipité, qui, séché et chauffé au rouge, laisse l'acide tungstique ou l'acide antimonique comme résidu.

Séparer le zinc du nickel ou du cobalt. — Les méthodes que nous possédons pour séparer le zinc du cobalt et du nickel ne donnent pas des résultats satisfaisants dans les analyses quantitatives. L'hydrate potassique dissout le zinc de la combinaison, mais il ne le dissout pas en entier. On peut porter le mélange des oxydes à l'ébullition, successivement dans des quantités égales de potasse, et chaque fois elle extraira un peu moins d'oxyde zincique ; mais l'oxyde cobaltique et l'oxyde niccolique, qui restent non-dissous, retiennent toujours une petite quantité de zinc, qui produit une auréole bien distincte lorsqu'on traite ces oxydes par du carbonate sodique sur du charbon par le chalumeau. Lorsqu'on chauffe le mélange jusqu'au rouge-obscur dans un courant

d'acide chlorhydrique, on obtient un résultat passable, mais les dernières portions de chlorure zincique qui distillent sont légèrement verdâtres, et le chlorure niccolique n'est, malgré cela, point entièrement exempt de zinc. Il devient par là insoluble dans l'eau et les acides, et exige plusieurs jours de digestion pour se dissoudre. Pour le décomposer plus facilement, on n'a qu'à le mêler avec du carbonate sodique, évaporer à siccité et chauffer au rouge cerise.

J'ai trouvé la méthode suivante très-exacte, pour séparer entièrement l'oxyde zincique. On sépare d'abord la plus grande partie de l'oxyde zincique en faisant bouillir le mélange dans de la potasse caustique; on lave ensuite le résidu d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que toute la potasse soit enlevée; on chauffe l'oxyde au rouge et on le pèse. Cela posé, on le mêle intimement, dans un creuset de porcelaine, avec du sucre pulvérisé (qui ne doit pas laisser de cendres après la calcination; il faut pour cela employer des cristaux de sucre qui se soient déposés dans une dissolution alcoolique); on carbonise le sucre en chauffant avec précaution, puis on met le creuset de porcelaine avec son couvercle dans un bain de magnésie caustique, dans un creuset d'argile également couvert, qu'on place dans un fourneau à *vent*, où on l'expose pendant une heure à la chaleur la plus forte qu'on puisse donner. J'ai employé dans ce but un fourneau portatif de *Luhme*. Les métaux se réduisent pendant cette opération; le nickel et le cobalt restent dans le creuset à l'état carburé, et le zinc s'échappe entièrement en vapeur. On redissout les métaux restant dans l'acide nitrique, on évapore la dissolution à siccité au bain-marie, dans un creuset de platine pesé; on chauffe au rouge vif le résidu, et l'on pèse l'oxyde. La perte de poids fait connaître la quantité d'oxyde zincique qu'on a chassée.

Une des principales conditions pour que l'expérience réussisse, est que l'oxyde soit parfaitement bien lavé avant qu'on le chauffe au rouge; car, s'il renferme de la potasse, cette dernière réagit sur le creuset de porcelaine. On peut donc extraire alors une petite quantité de potasse en traitant par l'eau chaude l'oxyde rougi au feu. Il vaut mieux, par conséquent, essayer avec de l'eau bouillante si l'oxyde, après avoir été chauffé au rouge, renferme de la potasse, qu'on est alors encore à même d'extraire par l'eau bouillante avant de peser l'oxyde et de le soumettre à la réduction.

M. *Ullgren* (1) a proposé une autre méthode. Il précipite la dissolution des oxydes zincique, niccolique et cobaltique par du carbonate sodique, après avoir éloigné préalablement les oxydes terreux et les autres oxydes métalliques. Il évapore le tout à siccité et chauffe légère-

(1) Communication particulière.

ment, en sorte qu'en reprenant par l'eau le carbonate sodique se dissolve seul. On recueille les oxydes, on les lave, on les pèse et on les réduit par l'hydrogène, dans une boule soufflée, dans un tube à baromètre, à la chaleur rouge obscur. Lorsqu'il ne se dégage plus d'eau, on laisse refroidir la masse dans le gaz hydrogène. On ferme au chalumeau l'une des extrémités du tube, on le remplit d'une dissolution de carbonate ammonique, on le bouche avec un bouchon à son autre extrémité et on l'abandonne pendant 24 heures à une température de + 40° environ. Le carbonate ammonique dissout complétement l'oxyde zincique qui n'a point été réduit par cette opération, et on lave avec du carbonate ammonique le cobalt et le nickel exempts de zinc. On évapore avec précaution la liqueur ammoniacale qui laisse l'oxyde zincique, qu'on chauffe au rouge et qu'on pèse. On sépare le cobalt et le nickel par la voie ordinaire, après les avoir dissous dans l'acide nitrique. Pour que cette expérience réussisse, il faut que l'oxyde que l'on soumet à la réduction soit très-divisé, de manière à ce que tout l'oxyde zincique vienne en contact avec le carbonate ammonique; s'il n'en est pas ainsi, il faut le réduire préalablement en poudre très-fine.

Séparer la magnésie de l'oxyde niccolique et de l'oxyde cobaltique. — M. *Ullgren* sépare la magnésie de l'oxyde niccolique et de l'oxyde cobaltique de la manière suivante : il précipite la dissolution qui les renferme tous trois par un mélange d'hypochlorite potassique et d'hydrate potassique. Les oxydes niccolique et cobaltique se précipitent sous forme d'hyperoxydes mélangés ou combinés avec l'hydrate magnésique. On lave le précipité, et on le fait digérer pendant qu'il est humide, avec une dissolution de chlorure mercurique ajoutée en excès et à une température de + 30° à 40°. Il se forme ainsi le sel double de $MgCl^2 + 3HgCl^2$, la magnésie se dissout, et il se précipite à sa place une quantité proportionnelle de chlorure mercurique basique. On évapore la dissolution et l'eau de lavage à siccité dans un creuset de porcelaine pesé, on augmente la chaleur pour chasser le chlorure mercurique, et l'on arrose le résidu avec de l'acide nitrique pur, qu'on évapore ensuite à siccité au bain-marie. Il se dégage du chlore et de l'acide nitique. Quand le nitrate magnésique est sec, on le chauffe au rouge et on pèse la magnésie. On porte aussi au rouge les oxydes niccolique et cobaltique pour chasser le mercure, et on les sépare ensuite par la méthode ordinaire.

Séparer le manganèse du nickel et du cobalt. — M. *Ullgren* (1) sépare le manganèse du nickel et du cobalt de la manière suivante : il précipite la dissolution de leurs oxydes par un mélange d'hypochlorite potassique et d'hydrate potassique. Ils se séparent sous forme d'hyper-

(1) Communication particulière.

oxydes, à l'exception d'une petite quantité de manganèse qui reste dans la dissolution sous forme d'acide hypermanganique, et que l'on précipite facilement en traitant la liqueur filtrée par de l'alcool ou de l'ammoniaque et portant à l'ébullition. On dissout ensuite les hyperoxydes dans un vase de platine au moyen d'acide fluorhydrique étendu, exempt de silice et parfaitement pur. On ajoute après cela de l'ammoniaque caustique, et l'on chauffe le mélange presque jusqu'à l'ébullition. La dissolution des hyperoxydes de nickel et de cobalt dans l'acide fluorhydrique est accompagnée d'un dégagement d'oxygène, et une partie du fluorure manganique dissous passe à l'état d'hyperfluorure manganique. L'ammoniaque, à l'aide de la chaleur, réduit ce dernier ainsi qu'une partie de fluorure cobaltique : de sorte qu'il ne se précipite que l'oxyde manganique, et la liqueur ammoniacale retient en dissolution les fluorures cobaltique et niccolique. Il est nécessaire, pour cette opération, d'être muni d'un entonnoir d'argent pour filtrer et laver l'oxyde manganique, et en outre de recueillir la liqueur filtrée dans un vase de platine, car le verre et la porcelaine ne peuvent pas servir. De cette manière on obtient l'oxyde manganique exempt de nickel et de cobalt. On évapore ensuite la liqueur ammoniacale, on chasse le fluor par l'acide sulfurique, etc., etc.

Séparation quantitative du plomb et du bismuth. — M. *Ullgren* a observé qu'on peut facilement séparer quantitativement le plomb du bismuth en précipitant leur dissolution par du carbonate ammonique, en redissolvant les carbonates dans de l'acide acétique et plongeant dans la liqueur une lame de plomb métallique parfaitement pur, qui doit être entièrement recouverte par la dissolution. On bouche le vase et on l'abandonne à lui-même pendant quelques heures. Le plomb précipite le bismuth sous forme métallique. Quand la précipitation a cessé, on retire la lame de plomb, on la lave, on la sèche et on la pèse. On recueille le bismuth sur un filtre, on le lave avec de l'eau distillée qu'on a fait bouillir et refroidir, puis on le dissout dans l'acide nitrique, on évapore la dissolution à siccité, on chauffe le résidu au rouge et on pèse l'oxyde bismuthique. On traite ensuite la dissolution de plomb par du carbonate ammonique, on lave, on calcine et on pèse le précipité. La perte de poids du plomb métallique employé fait connaître combien d'oxyde plombique on a à soustraire de la quantité précédente.

Solubilité de l'oxyde ferrique dans le carbonate ammonique. — M. *Wœhler* (1) a remarqué que l'hydrate ferrique récemment précipité est entièrement soluble dans le carbonate ammonique, pourvu qu'on ajoute suffisamment de ce dernier. Il y a long-temps qu'on connaît la propriété de l'hydrate ferrique d'être soluble dans les bicarbo-

(1) Ann. der Pharm. XXXIV, 235.

nates alcalins; on n'avait cependant point fixé l'attention sur sa solubilité dans le carbonate ammonique, qui devrait empêcher de se servir de ce réactif pour précipiter l'oxyde ferrique. Or on est souvent obligé de s'en servir dans des analyses de minéraux qui renferment, outre le fer, de la magnésie et de l'alumine.

J'ai remarqué néanmoins que, quel que soit l'excès de carbonate ammonique qu'on emploie pour dissoudre l'hydrate ferrique, ce dernier est entièrement précipité de la dissolution en l'étendant suffisamment d'eau : de sorte que la liqueur ne dépose pendant l'évaporation pas trace d'oxyde ferrique, ni n'en renferme sous forme de dissolution.

SOLUTION ACIDE D'ACIDE ARSÉNIQUE ET D'OXYDE ZINCIQUE AVEC HYDROGÈNE SULFURÉ. — M. *Wœhler* (1) a trouvé en outre que, lorsqu'on a de l'oxyde zincique et de l'acide arsénique dans une dissolution acide, dans un acide minéral, et que l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, le zinc se précipite en entier sous forme d'une poudre jaune, qui est $ZnS+As^2S^5$, quel que soit l'excès d'acide libre qu'il puisse y avoir, pourvu que l'acide arsénique soit en quantité suffisante. Si au contraire on réduit préalablement l'acide arsénique à l'état de As^2O^3 au moyen d'acide sulfureux, et qu'on fasse passer ensuite de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution, il ne se précipite que As^2S^3, qui n'entraîne point de sulfure zincique.

RECHERCHES RELATIVES A L'ESSAI DE L'ARSENIC DE *Marsh*. — M. *Bischoff* (2) a tâché de trouver un réactif à l'aide duquel on pût distinguer les taches d'antimoine, réduit à l'état métallique, de celles de l'arsenic, qui se forment sur de la porcelaine froide sur laquelle on dirige la flamme d'hydrogène dans l'essai de *Marsh*. Il croit en avoir trouvé un dans l'hypochlorite potassique un peu alcalin, qui dissout complétement une tache d'arsenic métallique sans laisser de résidu, qui n'attaque point une tache d'antimoine, et qui extrait l'arsenic du mélange de ces deux métaux, sans toucher à l'antimoine. On n'a qu'à laisser tomber une goutte de la dissolution concentrée sur la tache, pour que l'arsenic disparaisse presque instantanément, tandis que l'antimoine s'y trouve encore après vingt-quatre heures. On peut employer également un autre hypochlorite alcalin. En faisant une expérience comparative avec ces deux métaux et de l'hypochlorite sodique, l'antimoine ne perdit point de son poids, tandis que la moitié de l'arsenic fut enlevée. Cette expérience paraît être d'une haute importance.

M. *Elsner* (3) propose la méthode suivante, pour détruire les matières organiques qui donnent ordinairement une couleur brune aux dissolutions des masses organiques renfermant de l'arsenic et qui doivent être

(1) Correspondance privée.
(2) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 419.
(3) Ibid., 1840, p. 380.



soumises à l'essai, car on ne peut faire aucune réaction sur laquelle on puisse se fier, si la liqueur est colorée : on délaye du chlorure de chaux dans la dissolution, on ajoute de l'acide chlorydrique et on fait digérer le mélange ensemble, au bout de très-peu de temps la dissolution est incolore et on la filtre. Elle renferme actuellement l'arsenic sous forme d'acide arsénique dissous. On évapore jusqu'à ce que tout le chlore libre soit chassé, et l'on peut ensuite employer la liqueur acide ou pour l'essai de *Marsh*, ou, suivant M. *Wœhler*, pour la traiter par de l'hydrogène sulfuré, après avoir préalablement ajouté un sulfite et chassé l'acide sulfureux par l'ébullition.

M. *Persoz* (1) rejette entièrement l'essai de *Marsh*, comme ne pouvant conduire qu'à des erreurs. Le zinc pur ne se dissout que peu ou point dans les acides étendus d'eau et il suffit de mêler à l'acide $\frac{1}{1000000}$ de son poids d'un arséniate pour rendre la dissolution tumultueuse (!). Voici la méthode qu'il lui substitue : Lorsqu'on a une matière dans laquelle on soupçonne la présence d'un poison inorganique, on la fait bouillir avec de l'acide nitrique pur et étendu, jusqu'à ce que les parties organiques soient détruites. Cela fait, on ajoute de l'eau bouillante et on laisse refroidir. La graisse surnage à la surface, s'y fige et peut être enlevée facilement. On la lave, on rajoute les eaux de lavages à l'acide et l'on évapore en consistance sirupeuse ; si la liqueur n'est pas simplement jaune orange mais brune, il faut rajouter une nouvelle portion d'acide nitrique et faire bouillir jusqu'à ce qu'elle devienne jaune ; on évapore ensuite au bain-marie autant que faire se peut, puis on ajoute à peu près 2 ½ fois son volume de salpêtre, un peu d'eau bouillante pour dissoudre ce dernier, et l'on évapore de nouveau en remuant continuellement la masse jusqu'à ce qu'elle soit sèche, et en l'étendant sur les parois de la capsule de porcelaine. On la chauffe ensuite en un point jusqu'à ce que la masse prenne feu à cette place, d'où la combustion se propage à travers toute la masse. Les derniers restes des matières organiques se détruisent entièrement et il se forme de l'arséniate ou de l'antimoniate potassique. Si la masse noircit, c'est une preuve qu'elle n'était pas suffisamment oxydée et il faut la saupoudrer de salpêtre pulvérisé. On expose ensuite la masse à une plus forte chaleur dans un creuset de platine, puis on l'introduit dans une cornue et l'on chasse l'acide nitrique et l'acide carbonique par l'acide sulfurique ; on recueille le produit de la distillation dans un récipient et on l'évapore à siccité dans une capsule de porcelaine. Si l'arsenic a passé sous forme d'hyperchlorure arsénieux, on a dans le résidu de l'acide arsénique.

On peut traiter de deux manières le résidu dans la cornue : 1° le dissoudre dans l'eau bouillante et le traiter par la méthode de M. *Wœhler*,

(1) Ann. de Ch. et de Ph., LXXIV, 430.

d'abord par l'acide sulfureux, puis par l'hydrogène sulfureux et retirer l'arsenic de $As^2 S^3$ par la voie ordinaire; 2° le pulvériser, le mêler avec $1\frac{1}{2}$ fois son poids de sel ammoniac et le soumettre à la distillation sèche. Il passe de l'hyperchlorure arsénieux et du sel ammoniac qui se déposent sous forme de sublimé, ou qui pénètrent dans le récipient. On les dissout dans l'acide chlorydrique et on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé met en évidence une parfaite connaissance des ressources que la science possède, mais il prouve aussi que son inventeur n'a pas fait un grand nombre d'essais d'arsenic dans des cas de médecine légale.

M. *Figuier* (1) rejette presque toutes les méthodes employées par d'autres chimistes pour exécuter l'essai de *Marsh*, et n'approuve que la sienne, qui consiste à faire bouillir la masse, dans laquelle on soupçonne de l'arsenic, avec de l'eau légèrement alcaline, de filtrer après le refroidissement, d'ajouter de l'acide chlorhydrique de manière à donner une faible réaction acide et d'évaporer à siccité, en ayant soin de ne pas carboniser la masse. On ne comprend nullement la raison pour laquelle il faut évaporer. Il paraît avoir entièrement oublié que la plus grande partie de l'arsenic s'échappe sous forme d'hyperchlorure arsénieux, de sorte que s'il évapore bien à siccité il n'en peut rester qu'une petite partie. On dissout donc la masse dans l'eau et on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que celui-ci ne précipite plus de gélatine; la liqueur est devenue jaune, on la filtre et on l'évapore pour chasser le chlore libre. On mélange cette liqueur avec de l'acide sulfurique étendu, on y ajoute du zinc, on sèche l'hydrogène sur du chlorure calcique et on le fait passer ensuite dans un tube de verre garni de fragments de porcelaine que l'on maintient en incandescence. L'arsenic se dépose sur les parties froides du tube de verre après avoir dépassé les fragments de porcelaine rouges. Cette méthode a été employée auparavant par M. *Chevallier* (voir le Rapport 1840, p. 107.

M. *Lassaigne* (2) a proposé différentes modifications pour l'essai de l'arsenic, qui méritent l'attention, quoiqu'elles ne soient pas de véritables améliorations.

Un des inconvéniens dans ces essais est la formation d'écume, à laquelle le gaz hydrogène donne naissance, lorsque la dissolution renferme beaucoup de matières organiques, et les bulles qui s'élèvent continuellement. Pour prévenir cet inconvénient, il recouvre la surface de la dissolution acide d'une couche mince d'huile grasse, contre laquelle l'écume se détruit, et qui laisse passer le gaz hydrogène. Les huiles grasses possèdent bien la propriété d'absorber une petite quantité d'hydrogène arsenié; mais cette absorption ne peut guère entrer en considération dans

(1) Journ. de Pharm., XXVI, 622.

2) J. de Chimie médicale, II: série, VI, 636 et 677.

ce cas, car l'hydrogène arsenié est mélangé avec une très-forte proportion d'hydrogène.

M. *Lassaigne*, au lieu de brûler le gaz qui se dégage, le fait passer dans une dissolution de nitrate argentique renfermé dans le tube de *Liebig*. Le sel argentique absorbe l'hydrogène arsenié; il se colore en brun, et dépose de l'argent, tandis que la liqueur renferme de l'acide arsénieux dissous dans l'acide nitrique. L'expérience réussit d'autant mieux qu'elle chemine lentement. Après avoir retiré la dissolution du tube, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique; on filtre, on rajoute encore un peu d'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité au bain-marie. On a de l'acide arsénique dans le résidu.

Une autre méthode employée par M. *Lassaigne* consiste à lessiver les matières organiques dans lesquelles on soupçonne de l'arsenic par de l'eau bouillante alcaline, d'évaporer à siccité, et de griller la masse sur un feu modéré, sans la carboniser complétement et sans qu'elle prenne feu par suite d'une trop forte chaleur. De cette manière, on détruit les matières organiques, sans réduire les petites quantités d'acide arsénieux qui est combiné avec l'excès de potasse. En reprenant la masse roussie par l'eau bouillante, on obtient une dissolution brune qui renferme de l'arsénite potassique, qui produit de l'hydrogène arsénié dans l'appareil de Marsh sans donner lieu à de l'écume.

Pour donner une preuve de l'exactitude de ce procédé, nous ajouterons qu'après avoir traité comme il a été dit quinze grammes de farine de froment (ou le même poids de chair hachée), $\frac{1}{2}$ milligramme d'acide arsénieux, et 8 à 10 gouttes de potasse, on obtient des taches rondes et éclatantes d'arsenic, en dirigeant la flamme de l'hydrogène contre de la porcelaine froide : en n'ajoutant pas cette petite quantité d'arsenic, on n'obtenait pas trace de taches.

M. *Orfila* (1), en examinant de l'hydrate ferrique et du colcothar vitrioli d'une pharmacie, y a trouvé des traces incontestables d'arsenic, mais il est vrai, très-petites. Pour découvrir l'arsenic, il les a dissous dans l'acide sulfurique, et a soumis la dissolution à l'essai de *Marsh*. On ne peut pas extraire cette petite quantité d'arsenic en traitant ces oxydes ferriques par la potasse; la liqueur alcaline ne donna pas trace d'arsenic après avoir été sursaturée par un acide. En effet on sait que la potasse n'extrait pas tout l'acide arsénique de l'acide ferrique par voie humide. Si M. *Orfila* avait porté le mélange au rouge, il aurait obtenu un autre résultat.

SÉPARER L'HYDROGÈNE DE L'HYDROGÈNE CARBONÉ. — M. *Jacquelin* (2) a utilisé la propriété du potassium fondu d'absorber l'hydrogène

(1) J. de Pharm., XXVI, 711.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 203.

découverte par MM. *Gay-Lussac* et *Thénard*, pour séparer ce gaz de l'hydrogène carboné. On introduit le gaz en question dans une cloche courbe renversée sur du mercure ; on fait passer un morceau de potassium à l'extrémité courbe, sous laquelle on place une lampe à esprit de vin, qu'on élève peu à peu jusqu'à ce que l'absorption commence, et alors on la laisse à cette hauteur. Si l'on élève trop la température, le gaz hydrogène s'échappe ; mais il est absorbé de nouveau quand la température baisse. Il prétend avoir obtenu des résultats exacts.

GAZ ACIDE SULFUREUX ET OXYDE MANGANIQUE. — M. *Bunsen* (1) a fait remarquer une erreur qui peut facilement se glisser dans la détermination de la quantité de gaz acide sulfureux, dans un mélange qui renferme de l'oxygène. On emploie en général dans ce but l'oxyde manganique, qui absorbe le gaz acide sulfureux, et forme de l'hyposulfate manganeux ; mais si l'on n'a pas soin de retirer tout de suite l'oxyde manganique après que l'absorption est achevée, l'hyposulfate manganeux continue à s'oxyder aux dépens de l'oxygène.

SULFHYDROMÈTRE. — M. *Du Pasquier* (2) a trouvé une méthode pour déterminer quantitativement l'hydrogène sulfuré d'une eau minérale, qui repose sur la propriété de l'iode, de précipiter immédiatement le soufre, et de se combiner avec l'hydrogène. Il dissout un poids donné d'iode dans l'alcool, et détermine le volume de la dissolution au moyen d'un verre gradué. Cela fait, il mélange un volume donné de l'eau à essayer avec un peu d'amidon ; puis il y introduit goutte à goutte de la dissolution d'iode, au moyen d'une pipette graduée ; il agite, et ajoute de la teinture d'iode jusqu'à ce que la liqueur commence à tirer sur le bleu. On lit sur la pipette combien de teinture a été employée ; et comme on connaît la quantité d'iode qu'elle renferme, on peut calculer la quantité d'hydrogène sulfuré qui a été décomposée. La méthode est certainement ingénieuse ; mais elle n'est pas exacte. Quand l'iode se dissout dans l'alcool, ce n'est pas une simple dissolution : l'iode réagit sur les éléments de l'alcool, de l'acide iodhydrique est mis en liberté, et ce dernier dissout à son tour de l'iode jusqu'à ce qu'il se forme H^2J^4 ; or ce n'est que l'un des équivalents d'iode de cette combinaison qui exerce une action décomposante sur l'hydrogène sulfuré ; l'autre équivalent est sans action. On peut néanmoins rendre cette expérience exacte en dissolvant l'iode dans une dissolution de chlorure potassique ou de chlorure sodique, et l'employant sous cette forme.

SÉPARER LE CHLORE ET LE GAZ ACIDE CHLORHYDRIQUE CONTENUS DANS DES LIQUIDES. — Dans les expériences, devenues si fréquentes dans les derniers temps, où l'on échange l'hydrogène par du chlore,

(1) Pogg. Ann., L, 81.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 310.

dans différentes combinaisons, on obtient le nouveau produit saturé par du chlore et par du gaz acide chlorhydrique absorbé, et l'on ne peut pas toujours les enlever par des lavages à l'eau, avec ou sans alcali, sans altérer le nouveau produit. MM. *Dumas* (1) et *Stass* recommandent en pareil cas une méthode bien simple, qui consiste à chauffer le nouveau produit au bain-marie jusqu'à + 60° et à faire passer un courant de gaz acide carbonique sec à la surface ou à travers le liquide. Après quelques heures ordinairement il ne reste pas trace des gaz qui étaient dissous.

DÉTERMINATION DU NITROGÈNE DANS DES CORPS NITROGÉNÉS. — Quand nous rendrons compte de la chimie organique, nous aurons occasion de parler d'un travail de ces mêmes chimistes, dans lequel ils ont montré qu'un mélange fondu de parties égales de chaux vive et d'hydrate potassique, peut être employé à produire différentes réactions sur des corps organiques à une haute température ; il se dégage de l'hydrogène, tandis que des acides nouveaux restent combinés avec l'alcali. Ils n'ont employé ce mélange que pour des corps non nitrogénés.

Une expérience qui se rapproche beaucoup de celle-ci, est de se servir du même mélange, ou de tout autre alcali hydraté fixe, l'hydrate barytique, par exemple, pour produire de l'ammoniaque de toute la quantité de nitrogène que renferme un corps organique, de le recueillir dans l'acide chlorhydrique, et de déterminer le nitrogène au moyen du chlorure platinico-ammonique. Comme dans cette réaction il se produit continuellement un excès d'hydrogène, il faut que le nitrogène forme de l'ammoniaque et s'échappe sous cette forme, pourvu que la température nécessaire pour la réaction ne soit pas assez élevée pour décomposer l'ammoniaque. Le cyanure ferroso-potassique donne de l'ammoniaque avec la chaux potassée, tout comme un mélange d'un sel ammoniac et de chaux, à une température qui n'est point fort élevée. Il est évident qu'une méthode de ce genre qui peut servir de contrôle pour la détermination du nitrogène de matières organiques, sera d'une haute importance.

LIMITE DES RÉACTIFS. — Dans le rapport 1833, p. 66 (Éd. S.), j'ai mentionné des expériences de M. *Lassaigne* sur les dernières limites auxquelles l'influence de différents réactifs était encore appréciable. M. *Harting* (2) vient de publier une recherche de ce genre.

Iode. L'amidon produit une coloration bleu-foncé dans une liqueur qui renferme $\frac{1}{40.000}$ d'iode; si elle renferme $\frac{1}{100.000}$ la couleur est bleu-violet ; avec $\frac{1}{500.000}$ on obtient encore une couleur rose appréciable, mais seulement après quelque temps.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., LXXIII, 137.

(2) Bulletin des Sc. phys. et nat. en Néerlande, II, 164.

Acide sulfurique et acide phosphorique libres. Le papier de tournesol et le papier coloré par une infusion de bois de Campêche, devient rouge au bout d'un instant dans de l'eau qui renferme $\frac{1}{13,000}$ d'acide sulfurique anhydre : il faut au moins $\frac{1}{10,000}$ d'acide phosphorique pour que la réaction soit sensible.

L'acétate plombique indique la présence de $\frac{1}{50,000}$ d'acide sulfurique libre, et le chlorure barytique $\frac{1}{60,000}$. La sensibilité n'est point aussi grande avec les sulfates; le premier indique $\frac{1}{55,000}$ de l'acide, et le second n'en accuse pas au delà de $\frac{1}{45.000}$.

L'acétate plombique indique immédiatement la présence de $\frac{1}{10,000}$ d'acide phosphorique, et au bout d'une demi-heure seulement, quand la liqueur n'en renferme que $\frac{1}{30,000}$. L'eau de chaux produit la même réaction.

Acide arsénieux. L'eau de chaux en fait connaître $\frac{1}{4000}$, le sulfate ammoniaco-cuivrique $\frac{1}{5000}$, l'hydrogène sulfuré $\frac{1}{50,000}$, et le nitrate argentique ammoniacal $\frac{1}{56,000}$.

Potasse. Le curcuma fait connaître $\frac{1}{1000}$ de potasse anhydre; le chou-rouge $\frac{1}{8000}$, le fernambouc $\frac{1}{24,000}$, et le tournesol légèrement rougi $\frac{1}{95.000}$. Le chlorure platinique indique la présence de $\frac{1}{310}$ de potasse dans le nitrate potassique, l'acide tartrique concentré $\frac{1}{370}$.

Chaux. L'oxalate ammonique en indique $\frac{1}{400,000}$.

Baryte. L'acide hydrofluosilicique en indique $\frac{1}{1000}$ et le sulfate sodique $\frac{1}{71,000}$.

Magnésie. Le phosphate ammonique basique en fait apprécier $\frac{1}{200.000}$; mais on doit ajouter à la dissolution de la magnésie, un volume égal d'une dissolution concentrée du sel ammonique.

Oxyde ferreux. L'acide tannique et le cyanure ferrico-potassique en indiquent $\frac{1}{440.000}$ après quelques instants.

Oxyde ferrique. L'acide tannique en fait connaître $\frac{1}{800.000}$ et le cyanure ferroso-potassique $\frac{1}{120000}$.

Cuivre. L'ammoniaque produit une coloration bleue dans une liqueur qui renferme $\frac{1}{5400}$ de ce métal, le cyanure ferroso-potassique en indique $\frac{1}{76000}$ et le fer poli $\frac{1}{156000}$ si la dissolution renferme une petite quantité d'un acide libre.

Plomb. Le zinc donne un précipité appréciable avec $\frac{1}{3000}$ de plomb, l'acide sulfurique avec $\frac{1}{20,000}$, le chromate potassique avec $\frac{1}{70.000}$, et l'hydrogène sulfuré avec $\frac{1}{350,000}$.

Argent. Le chromate potassique en indique $\frac{1}{2000}$, l'arséniate potassique $\frac{1}{6000}$, l'yodure potassique $\frac{1}{2000}$, l'hydrogène sulfuré $\frac{1}{30,000}$, et le sel marin $\frac{1}{240000}$.

Ces résultats diffèrent d'une manière assez notable des données de M. *Lassaigne.*

INSTRUMENTS ET APPAREILS. GAZOMÈTRE. — M. *Persoz* (1) a décrit

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 21.

un gazomètre dont nous ne pouvons donner ici les détails à défaut de figure. La partie la plus importante de cet appareil est le vase dans lequel on recueille le gaz pour le mesurer, qui est très-ingénieux. Il consiste, suivant les circonstances, en un cylindre ou une boule de verre, qui se termine à la partie supérieure par un petit cylindre fermé, au lieu d'une tubulure, et à la partie inférieure par un long col cylindrique étiré, de la même longueur que le cylindre plus large ou que la boule. Le cylindre supérieur et le col sont gradués, mais la partie large ne l'est pas. Ce vase est accompagné d'une cuve en fonte de fer qui est adaptée au cylindre, ou à la boule et à leur col, comme un fourreau. Dans le fond de cette cuve qui se termine aussi par un étranglement, se trouve un tube de verre, fixé avec du ciment, qui s'élève presque jusqu'au niveau du mercure, mais qui est recourbé à sa partie inférieure pour que le mercure ne s'écoule pas.. Ce tube est destiné à introduire le gaz. Lorsqu'on enfonce le réservoir de gaz plein de mercure jusqu'au fond de la cuve, son col embrasse le tube de verre. L'appareil est muni d'un support propre à fixer le réservoir à une hauteur quelconque. Au commencement de l'opération, on le tient à une hauteur telle que la pression de la colonne de mercure dans le tube introducteur soit à peu près équilibrée. Quand le réservoir se remplit de gaz pendant une opération, on le soulève de manière que le mercure baisse intérieurement jusqu'à un certain trait de la graduation du col; alors on lit la hauteur de la colonne de mercure, et l'on calcule le volume du gaz d'après la température et la pression. Quand le gaz a été absorbé par un moyen quelconque et qu'il n'en reste que très-peu, on le mesure de la même manière dans le cylindre gradué supérieur.

Appareil de Hare pour la condensation de l'acide carbonique. — L'appareil de fonte de M. *Thilorier*, pour la condensation de l'acide carbonique, a fait explosion pendant la préparation d'une expérience pour une leçon; cette explosion a entraîné la mort du préparateur, M. *Osmin Hervy*, et a endommagé les bancs et les parois de la salle des cours, de sorte que le nombre des victimes aurait été bien plus considérable si les auditeurs eussent déjà été rassemblés. Ce triste événement a fait songer à la nécessité de construire cet appareil en fer forgé. M. *Hare* (1) a construit et décrit un semblable appareil; pour produire l'acide carbonique il se sert d'une bouteille de fer ordinaire, de celles dans lesquelles on transporte le mercure, et y adapte un robinet de son invention qui se visse et qui communique avec un réservoir plus petit et également de fer, que l'on refroidit et où l'acide carbonique se condense à l'état liquide. Le gaz est produit par du bicarbonate sodique et de l'acide sulfurique. Cet appareil ne court pas le risque de faire explosion.

(1) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 722.

Addition à la page 41,

Relativement au poids atomique de carbone.

Je m'empresse de communiquer quelques résultats sur le poids atomique du carbone, qui ne sont venus à ma connaissance que lorsque l'impression de cet article du Rapport était achevée.

M. le baron *Wrede* a fait des recherches sur la pesanteur spécifique du gaz acide carbonique à des pressions différentes. A cette occasion il a pu se convaincre, que ce gaz partage la propriété du gaz acide sulfureux, de se laisser comprimer en plus grande proportion que l'air, par une pression croissante, c'est-à-dire qu'il ne suit pas parfaitement la loi de *Mariotte*. Il est donc évident, qu'en calculant le poids atomique du carbone, de la densité de l'acide carbonique à 0^{m} 76 de pression, on doit obtenir un nombre trop fort. On ne pourra donc pas calculer le poids atomique du carbone avec entière certitude au moyen de la densité de l'acide carbonique, avant d'avoir déterminé la loi suivant laquelle la densité de l'acide carbonique varie avec la pression. M. le baron *Wrede* espère arriver à une grande exactitude dans cette détermination. Les seules conséquences qu'on puisse tirer de ses expériences avec certitude, sont que ce poids atomique est supérieur à 75. 4 et inférieur à 76.

MM. *Liebig* et *Redtenbacher* ont essayé de déterminer le poids atomique du carbone d'une autre manière, c'est-à-dire en calculant la quantité d'argent que renferment les oxysels argentiques de quelques acides organiques, qu'on peut facilement obtenir anhydres, et dans lesquels on peut déterminer la quantité de l'argent avec une certitude parfaite. Il est évident que, lorsqu'on connaît le nombre d'atomes d'hydrogène; d'oxygène et de carbone qui sont combinés avec un atome d'argent, dans le sel, on peut en soustrayant le poids des atomes d'hydrogène et d'oxygène, obtenir le poids des atomes de carbone, et de là, on calcule le poids d'un atome de carbone. Ils ont eu la bonté de m'envoyer un tableau qui réunit les résultats de leurs expériences et que je rapporterai ici.

POIDS du sel en grammes.	POIDS de l'argent.	ARGENT en 100 parties.	POIDS de 4 atomes de carbone.	POIDS atomique de carbone.
		Acétate argentique.		
4.8735	3.1490	64.615	302.745	75.686
7.5870	4.9030	64.624	302.458	75.615
6.4520	4.6950	64.623	302.465	75.616
5.7905	3.7415	64.614	302.758	75.689
4.1000	2.6490	64.610	302.905	75.726
		Moyenne.	302.634	75.658
		Tartrate argentique.		
3.8400	2.2770	59.297	302.824	75.706
2.7597	1.6365	59.299	302.704	75.676
3.2356	1,9183	59.287	303.135	75.799
5.4217	3.2147	59.293	302.964	75.741
0.9630	0.5710	59.295	302.939	75.735
		Moyenne.	302.925	75.731
		Racémate argentique.		
5.2640	3.1210	59.290	303.104	75.776
9.2668	5.4945	59.292	302.994	75.749
4.6730	2.7705	59.287	303.184	75.796
1.6320	0.9675	59.283	303.354	75.838
6,5976	3.9113	59.284	303.323	75.831
		Moyenne.	303.145	75.786
		Malate argentique.		
6.8730	4.2610	61.996	303.575	75.894
4.2635	2.6440	62.015	302.924	75.731
4.4305	2.7495	62.059	301.385	75.346
5.6490	3.5030	62.011	303.054	75.764
4.6820	2.9015	61.972	304.444	75.111
		Moyenne.	303.141	75.785

La moyenne générale est 75,755. Ils ont aussi calculé le poids atomique du carbone d'après les résultats de mes analyses du tartrate et du racémate plombique (Mémoires de l'Académie royale des sciences de Stockholm, 1830, pag. 52 et 58), qui conduisent pour le premier à 75,711, et pour le second à 75,711. Voici par conséquent pas moins de 22 analyses qui donnent toutes un nombre supérieur à 75, et dont la moyenne est 75,755.

CHIMIE ORGANIQUE.

Analyses organiques. — M. *Persoz* (1) a communiqué une description très-détaillée et accompagnée de figures de l'appareil qu'il emploie pour les analyses organiques, dont il a été question dans le Rapport de 1838, pag, 249 (Éd.S.), et dans lequel on décompose la substance organique par du sulfate mercurique. Cette méthode n'est certainement pas préférable, dans les cas ordinaires, à la méthode généralement suivie; mais le cas peut se présenter où cette dernière donnerait un résultat équivoque, tandis que la nouvelle éclaircirait les doutes, sutout lorsqu'il s'agit d'une détermination exacte de l'hydrogène. Cette circonstance m'a engagé à attirer l'attention sur cette nouvelle méthode dont on trouvera les détails dans le mémoire.

Chimie appliquée a l'agriculture. — M. *Liebig* a publié pendant le cours de cette année un ouvrage intitulé : *La chimie organique appliquée à l'agriculture et à la physiologie,* sur lequel je désire attirer l'attention des chimistes. Son titre fait connaître le contenu; il est écrit avec tout le génie qu'on avait à attendre d'un auteur aussi distingué. Cet ouvrage traite des questions de la plus haute importance pour l'agriculture, et c'est un grand mérite d'en avoir fait un sujet de recherche, quoique la manière dont l'auteur cherche à les résoudre leur ait donné une apparence d'exactitude plus grande que l'état de nos connaissances le permet, et quoique je ne sois pas toujours d'accord avec lui. Ainsi, par exemple, le point de départ de M. *Liebig* sont les idées de MM. *Decandolle* et *Macaire Princep* sur les excréments, que les racines des plantes déposent dans la terre comme des matières nuisibles ou du moins inutiles pour elles-mêmes, mais applicables à d'autres plantes que l'on cultive dans le même terrain après elles (Rapport 1834, p. 213, éd. s.). Mais M. *Braconnot*, chimiste et physiologiste botanique distingué, a fait plus tard des expériences directes sur ce sujet et n'a pu découvrir de semblables restes dans la terre; il a montré que l'eau, dans l'expérience de M. *Macaire*, dans laquelle on faisait pousser les racines des plantes, agit d'une manière toute différente que la terre d'une humidité

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 249.

convenable (Rapport 1840, p. 159.) Une assertion qui est contestée de cette manière, et qui manque de preuves suffisantes, ne doit pas être admise comme exacte ni comme décidée avant que les objections soient levées, car ces dernières peuvent être de nature à faire renoncer complétement à son admission. De plus, M. *Liebig* ne considère pas les débris organiques en putréfaction dans la terre comme étant des matières nutritives immédiates des plantes; ces matières nutritives consistent en eau, acide carbonique et ammoniaque que les parties supérieures des plantes soutirent de l'air, et que les racines pompent de la terre au fur et à mesure qu'elles s'y produisent par la putréfaction progressive des matières organiques (fumier et terreau). Jusqu'à présent les expériences sont insuffisantes pour prouver qu'il en est ainsi; et si même on trouvait ce fait exact, il serait trop tôt de l'admettre comme parfaitement établi. Nous possédons au contraire des expériences sans nombre qui prouvent que les racines pompent de la terre les dissolutions étendues qui s'y trouvent. Il est si naturel de s'imaginer que les plantes absorbent de la terre des matières organiques dissoutes qu'elles élaborent dans leurs vaisseaux, tout comme cela se passe dans le règne animal. Mais, abstraction faite de quelques doutes sur l'entière exactitude de la solution de différentes questions, aucun lecteur ne quittera cet ouvrage sans avoir considérablement éclairci ses idées sur plusieurs questions qui concernent l'agriculture, et sur lesquelles il n'avait peut-être jamais songé auparavant.

M. *Boussingault* (1) s'occupe du même genre de travail. J'ai eu l'occasion de parler de ses recherches dans plusieurs rapports consécutifs, mais il a pris la voie ardue et pénible de répondre à chaque question par une ou plusieurs recherches particulières. Il ne produit pas ses réponses dans si peu de temps, mais le plus souvent on peut compter sur leur exactitude. Il a nouvellement publié des expériences qui ont pour but de déterminer la quantité d'engrais que fournit le chaume qui reste après la récolte et qu'on enterre par le labourage. Il a calculé que le chaume, avec les racines, parfaitement séché, pèse par hectare 1036 kilog. pour le froment, 1547 kilog. pour le trèfle, et 650 kilog. seulement pour l'avoine. Par le labourage il revient donc à la terre la quantité suivante d'éléments propres à une nouvelle végétation :

	Pour le froment.	Trèfle.	Avoine.
Charbon. . . .	501,4 kilog.	67,14	525,7
Hydrogène. . . .	55,0	82,0	55,1
Nitrogène	4,2	27,9	2,6
Oxygène.	402,8	570,8	255,5
Sels (cendres) . . .	72,6	194,9	55,1

Le chaume du trèfle et de ses racines donne par conséquent par le

(1) L'Institut, 1840, p. 205.

labourage un engrais équivalant à la moitié d'un engrais animal. Le froment fume beaucoup moins, et l'avoine moitié moins à peu près que le froment.

INFLUENCE DU POUSSIER DE CHARBON DANS LA TERRE ARABLE. — M. *Lucas* (1) a fait croître des plantes dans un mélange de poussier de charbon de pin et de sapin avec de la terre, dans des couches du jardin botanique de Munich. Il a reconnu que ce mélange exerçait une action tout à fait remarquable sur le développement des plantes exotiques qu'on y plantait. Le vert devenait plus foncé, les feuilles plus grandes, les fleurs plus nombreuses et la période de végétation plus prolongée. Des plantes malades, qui dépérissaient à vue d'œil, reprenaient une nouvelle vie et une nouvelle vigueur. Même de ne recouvrir que la surface des plates-bandes d'une couche assez épaisse de poussier de charbon produisit un effet très-avantageux, mais il faut alors les arroser plus que les plates-bandes ordinaires. Tous ces essais avaient été couronnés par tant de succès, que M. *Buchner* père engagea M. *Lucas* à les publier, et entreprit lui-même une série de recherches pour déterminer la manière dont le poussier de charbon agit. Il attire l'attention sur les propriétés du charbon d'absorber la lumière et de réchauffer par cela même, de condenser dans ses pores l'air et l'eau, d'être un excitant, et enfin sur la circonstance qu'il se transforme peu à peu en humus. Il a été à même de comparer trois échantillons du même poussier dont l'un n'avait jamais servi, dont le second avait servi une demi-année, et dont le troisième avait servi pendant deux ans dans une couche. Ils se comportèrent également tous trois avec l'eau; elle n'en fut point colorée, devint faiblement alcaline, et se chargea d'un peu de chlorure calcique(?). L'hydrate potassique n'a rien extrait du premier échantillon, du second il a extrait 2 $\frac{1}{4}$ millième d'*acide* ulmique, et 3 $\frac{3}{4}$ du troisième. Le premier laissa un résidu de cendres de 16 $\frac{2}{3}$ p. c., le second de 7 $\frac{1}{2}$ p. c., et le troisième de 27 $\frac{1}{2}$ p. c. M. *Buchner* attribue la cause du fort résidu du troisième échantillon à un mélange de terre, et croit pouvoir en tirer la conséquence que le charbon se transforme réellement peu à peu en terreau dans la terre. Quoiqu'il paraisse probable que ces petites quantités d'acide ulmique que le poussier de charbon renferme, soient dues à la terre du jardin avec laquelle il a été en contact humide continuel, il n'est point impossible que le poussier de charbon ne puisse, à la longue, sous l'influence de la lumière, de l'eau et de l'air se transformer en produits congénaires avec l'acide ulmique, à peu près de la même manière que sous l'influence de l'acide nitrique; mais il faut nécessairement de nouvelles expériences pour acquérir de la sécurité à cet égard. M. *Liebig*, dans l'ouvrage que nous venons de citer, a fait ressortir d'une manière éclatante la nécessité de remplacer dans la terre les éléments qui concourent à composer les cendres des

(1) Buchner's Rep. Z. R., XIX, 38 et 47.

plantes, après les avoir enlevées complétement par des récoltes réitérées, car les semailles ne peuvent plus venir à bien, lors même que la terre renfermerait suffisamment d'engrais organiques; mais elles recommencent à porter fruit après qu'on a étendu sur le champ les cendres de matières végétales ou animales consumées. Cette circonstance se présente plus fréquemment dans des vases de fleurs et dans des serres chaudes que dans les champs libres, et il se pourrait bien que cette grande différence qui s'est présentée dans les expériences de M. *Buchner* entre le second et le troisième échantillon de poussier de charbon, sur la quantité de cendres qu'ils ont fournie, parlât en faveur de l'influence citée du poussier de charbon dans les serres.

Quoi qu'il en soit de ces expériences, elles méritent bien d'être poursuivies dans des pays où les usines et les hauts fourneaux consomment une grande quantité de charbon, et où l'on doit par conséquent pouvoir se procurer facilement du poussier de charbon, qui sans cela resterait sans usage.

DES SELS CALCIQUES INSOLUBLES ET DE LA SILICE DANS LES PLANTES. — M. *Payen* (1) a montré que le carbonate et l'oxalate calcique se rencontrent sous forme de petits cristaux dans quelques parties des végétaux vivants, que l'oxalate calcique entre sous certaines formes comme partie essentielle du tissu et que l'acide silicique compose d'une manière si complète certains tissus cellulaires qu'il persiste avec la forme du tissu après la combustion des matières organiques. Ce sujet est au reste tellement du ressort de la physiologie végétale, que je suis obligé d'en passer les détails sous silence.

ACIDES VÉGÉTAUX. ACIDE ACÉTIQUE AVEC ACIDE SULFURIQUE. — M. *Melsens* (2) a observé que l'acide acétique se combine avec l'acide sulfurique et donne lieu à un acide cristallisable ; les cristaux sont composés de $C^4H^4O^3S^2O^5 + 5\,H^2O$, et les sels que cet acide produit peuvent se représenter par la formule $2\,RO + C^4H^4O^3S^2O^5$.

Cet acide serait donc l'acide hyposulfosuccinique. Il serait plus vraisemblable de donner à l'acide anhydre la formule $C^4H^4O^2 + 2\,SO^3$, car on verrait alors pourquoi il lui faut deux atomes de base pour être saturé; on peut du reste le représenter également bien par $C^2H^2O + SO^3$, et dès lors il n'exige plus qu'un atome de base. Il n'a fait connaître jusqu'à présent ni les propriétés de cet acide, ni ses sels.

ACIDE ACÉTYLEUX OU ACIDE LAMPIQUE. — M. *Marchand* (3) nous a appris une méthode facile de se procurer de l'acide lampique, c'est-à-dire

(1) L'Institut, 1840, p. 307.
(2) Comptes-rendus, 1840, sec. sem., p. 362.
(3) J. für pr. Chemie, XIX, 57.

de l'acide acétyleux impur, qu'on obtient par la combustion incomplète de l'alcool ou de l'éther. On chauffe au rouge sur une lampe à esprit de vin, une capsule de platine peu profonde (d'autres métaux peuvent servir également s'ils sont polis). On place au-dessus une cornue de verre dont on a enlevé le fond, et on fait entrer une goutte d'alcool et d'éther à la fois par la tubulure, puis on remet le bouchon. La goutte prend un mouvement de rotation, s'évapore peu à peu et donne naissance aux produits connus d'une combustion incomplète aux dépens de l'air qui pénètre entre les bords inégaux de la cornue et la capsule de platine; ces produits se rassemblent dans les parties froides de la cornue et passent à la distillation. Quand la goutte est évaporée, on en introduit une seconde, puis une troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on en ait suffisamment.

Acide chloracétique. — Dans le Rapport 1839, p. 347 (Ed. S.), j'ai donné quelques détails d'un nouvel acide découvert par M. *Dumas* qu'il a désigné par le nom d'acide chloracétique et qu'il considère comme de l'acide acétique dans lequel l'hydrogène est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore $C^4Cl^6O^3$. J'ai montré alors qu'il répond à une combinaison de 1 atome de surchloride carboneux et de 1 atome d'acide oxalique $C^2Cl^6 + C^2O^3$. Quelques propriétés de ce corps ont été énumérées alors. M. *Dumas* (1) en a fait connaître une description plus complète dans un mémoire plus récent, dont je rapporterai le contenu sans exclure les données précédentes, pour que le lecteur ait le tout réuni dans un seul article.

Voici la préparation de l'acide : On remplit des flacons (M. *Dumas* en a pris 15 à 20) bouchés à l'émeril et qui renferment 160 à 200 pouces cubes de chlore gazeux sec et l'on introduit dans chaque flacon 0,9 grammes d'acide acétique, d'une concentration telle qu'il soit cristallisé à la température ordinaire. On expose ensuite ces flacons pendant un jour entier à l'action directe du soleil. Il y avait des flacons qui sautaient quand le soleil était très-chaud; cependant cet accident n'était pas fréquent et ne se présentait jamais au commencement de l'expérience. On ne tarde pas à apercevoir que le gaz dans les flacons se trouble, il se forme comme qui dirait une fumée, et le lendemain matin on trouve l'intérieur de ces flacons recouvert d'une cristallisation qui ressemble au givre qui se dépose sur les fenêtres. Il reste toujours au fond des flacons une petite quantité d'un liquide épais.

Lorsqu'on enlève les bouchons, il sort une quantité considérable de gaz avec force, ce qui prouve que le gaz engendré occupe un plus grand volume que le gaz chlore employé. Ce gaz est composé d'acide hydrochlorique, d'acide carbonique et de gaz chloroxycarbonique. On fait bien de ne pas le respirer, et de le chasser en plein air avec de l'air sec, pour empêcher la condensation de l'acide hydrochlorique en y laissant entrer de

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 73.

l'air humide. On lave les flacons avec une petite quantité d'eau, 30 à 40 grammes par exemple, et pour former une dissolution aussi concentrée que possible, on fait passer les eaux de lavages d'un flacon dans l'autre; après cela, on lave avec de la nouvelle eau, et l'on concentre cette dissolution séparément.

La dissolution qu'on obtient renferme de l'acide chloracétique, de l'acide acétique, de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique. On l'évapore dans le vide avec de l'acide sulfurique et de l'hydrate potassique. L'acide sulfurique absorbe l'eau, et l'hydrate potassique absorbe l'eau, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique. Il se dépose d'abord de l'acide oxalique et ensuite l'acide chloracétique en beaux cristaux rhomboédriques bien distincts qu'on sépare.

Si l'on ne parvient pas à faire cristalliser l'acide, il faut le mêler avec de l'acide phosphorique et le soumettre à la distillation. On enlève de cette manière l'eau basique de l'acide oxalique qui se transforme en acide carbonique et oxyde carbonique ; l'acide acétique passe le premier à la distillation, et quand une partie de la liqueur a passé, on recueille le reste séparément dans un autre récipient. On met le produit de la distillation dans le vide où il cristallise ; on l'en retire ensuite pour le presser entre plusieurs doubles de papier joseph, et on le remet dans le vide. Le papier absorbe l'acide acétique, et les cristaux s'obtiennent à l'état pur et sec.

L'acide chloracétique possède les propriétés suivantes : Il cristallise en cristaux rhomboédriques qui fondent à + 46° et qui distillent facilement à 195° ou 200 sans s'altérer et sans laisser de résidu. L'acide fondu à + 46° comparé à l'eau à + 15°, a un poids spécifique de 1,617. A froid, il possède une faible odeur, mais les vapeurs qu'il produit quand on le chauffe sont étouffantes, même en très-petite quantité. Il a une saveur très-caustique et il laisse une tache blanche sur la langue. Il fait lever des cloches sur la peau et produit des plaies. Il rougit le tournesol, mais il ne le décolore pas. L'expérience a conduit à 5,3 pour la densité de sa vapeur : d'après le calcul, elle est 5,6. En examinant l'acide qui avait été pesé à l'état de gaz, on y trouva de l'acide chlorhydrique. On ne répéta pas l'expérience avec plus de soin pour éviter le mélange de ce corps étranger.

L'analyse des cristaux a produit :

					Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	15,1	15,6	15,4	15,4	4	14,90
Hydrogène. . .	0,8	0,7	0,8	0,8	2	0,61
Chlore. . . .		63,8		63,7	6	64,88
Oxygène.. . .		19,9		20,1	3	19,56

ce qui correspond à $C^4Cl^6O^3 + H^2O$ d'après la formule de M. *Dumas* et à $C^2Cl^6 + C^2O^3 + H^2O$ d'après ma formule.

Les résultats que l'analyse a donnés ne s'accordent pas aussi bien avec

la formule qu'on aurait pu le désirer, mais les analyses des sels que cet acide forme avec l'oxyde argentique, la potasse, l'ammoniaque, et des combinaisons avec l'oxyde d'éthyle et de méthyle ont levé tous les doutes qui auraient pu rester sur sa composition. Il appartient par conséquent dans la classe des acides copulés; l'acide est l'acide oxalique, et la copule est le surchloride carbonique correspondant.

Cet acide donne naissance à des sels particuliers en se combinant avec les bases. Mais, en les faisant bouillir avec un excès d'alcali et même d'ammoniaque, ils se convertissent en acide carbonique et surchloride formylique, réaction dans laquelle un atome d'eau se décompose et donne un atome d'oxygène à l'acide oxalique pour le convertir en acide carbonique, et un atome double d'hydrogène au surchloride carbonique pour le transformer en surchloride formylique.

Le *sel potassique* s'obtient facilement, il cristallise par l'évaporation spontanée, en fibres soyeuses qui se conservent dans l'air sec sans s'altérer. Dans l'air humide, elles se recouvrent d'humidité sans tomber en déliquescence.

Elles renferment un atome d'eau de cristallisation.

Le *sel ammonique* s'obtient aussi sous forme cristalline, mais la forme qu'il revêt n'a pas été indiquée. Il renferme 5 atomes d'eau qu'il perd dans le vide en présence d'acide sulfurique; mais il garde néanmoins l'atome d'eau qui concourt à former de l'oxyde ammonique avec l'ammoniaque et qui serait le sixième.

Les sels calcique et barytique sont très-solubles.

Le *sel argentique* cristallise en petits grains ou en tables. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, mais il se dépose sous forme cristalline quand on évapore sa dissolution. La lumière solaire l'altère rapidement. Quand on le chauffe il se décompose avec une espèce de forte effervescence et laisse comme résidu du chlorure argentique sous forme de végétation. Lorsqu'on l'arrose avec de l'alcool et qu'on allume ce dernier, il laisse du chlorure argentique sans éprouver une décomposition violente.

Acide tartrique et hyperoxydes. — *Bœttger* (1) a montré que lorsqu'on broie ensemble, dans un mortier, 1 partie d'acide tartrique cristallisé avec 2 parties de minium, et qu'on ajoute un peu d'eau quand ils sont bien mêlés, de manière à former une bouillie et qu'on continue à broyer, le minium blanchit et dégage une forte odeur d'acide formique.

M. *Persoz* (2) a été plus loin, il a montré que lorsqu'on fait bouillir de l'acide tartrique ou même du tartrate plombique avec de l'hyperoxyde plombique en excès, il se décompose et donne naissanee à du formiate plombique basique qui se dissout et à du carbonate plombique qui reste

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XXXIV, 94.
(2) Comptes-rendus, 1840, sec. sem., 522.

mélangé avec l'excès d'hyperoxyde. L'acide tartrique s'empare de 3 atomes d'oxygène, de 3 atomes d'hyperoxyde plombique et forme 1 atome d'acide formique, 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'eau. La même réaction a lieu avec l'hyperoxyde manganique, il se forme du formiate manganeux et de l'acide carbonique qui est chassé au commencement par l'acide tartrique libre. L'acide uvique et l'acide mucique donnent également de l'acide carbonique et de l'acide formique.

En traitant de cette manière l'acide citrique et l'acide tannique, ils se décomposent aussi, mais ils ne produisent pas de l'acide formique.

M. *Bœttger* (1) a trouvé en outre que, lorsqu'on broie ensemble 6 parties d'hyperoxyde plombique et 1 partie d'acide tartrique, d'acide mucique, d'acide uvique ou de sucre de canne cristallisé, la masse prend feu après quelques minutes, et brûle vivement jusqu'à la fin. L'acide uvique et le sucre de canne exigent 8 parties d'hyperoxyde plombique. L'acide tannique n'exige que 6 parties ; mais l'acide oxalique, l'acide benzoïque, l'acide succinique, la gomme, l'amidon, le lycopodium et l'acide urique n'exercent aucune action sur l'hyperoxyde plombique par ce traitement.

Les hyperoxydes manganique, cobaltique et niccolique sont sans action.

ACIDE CITRIQUE ; SON ÉTAT D'HYDRATATION.—M. *Wackenroder* (2) a fait des recherches très-étendues sur la quantité d'eau que renferme l'acide citrique, et a voulu prouver par là que les combinaisons d'acide citrique et d'eau que j'ai analysées, savoir $\overline{C}+H^2O$, $\overline{C}^3+2H^2O$ et $\overline{C}^3+4H^2O$, n'existent pas, et il conclut de ses expériences que ces combinaisons ne peuvent pas se former quand on emploie de l'acide citrique ordinaire pour les préparer. Les cristaux d'acide citrique se composent, d'après son analyse, de

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	37.905	12	37.948
Hydrogène. . .	4.213	16	4.130
Oxygène . . .	57.822	14	57.922

ce qui correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{11}+3H^2O$, ou bien, en l'écrivant différemment :

2 atomes d'acide citrique hydraté $=8C+8H+8O+2H^2O$
1 atome d'acide aconitique hydraté $=4C+2H+3O+H^2O$

$=12C+10H+11O+3H^2O$

M. *Wackenroder* a donc justement eu entre les mains l'acide qui a été l'objet de tant de discussions, et qui se forme quand on chauffe les

(1) Ann. der Ch. und der Pharm., XXXIV, 87.
(2) Pharm. c. Bl., 1840, p. 617 ; tiré des Archiv. der Pharm., XXIII, p. 266.

citrates à 200° environ. Lorsque je disais que j'avais eu un semblable acide, que je possède du reste encore, et que j'exposais les expériences dans lesquelles j'avais déterminé la quantité d'eau que cet acide renferme, tant effleuri que non effleuri, on aurait bien pu ajouter foi à mes assertions.

J'ai préparé l'acide dont M. *Wackenroder* vient de communiquer l'analyse, au moyen du citrate argentique métamorphosé ; mais je n'ai pu l'obtenir à l'état cristallisé, quoique j'aie laissé l'acide pendant un été tout entier dans un vase qui n'était recouvert qu'avec du papier.

DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CITRIQUE PAR LA CHALEUR. — M. *Crasso* (1) a étudié les modifications que l'acide citrique éprouve sous l'influence d'une chaleur élevée, et a éclairci plusieurs doutes que les expériences de M. *Baup* avaient laissés à cet égard.

Il fondit de l'acide citrique dans une cornue jusqu'à ce que des vapeurs blanches commençassent à se rassembler dans le récipient. Ces vapeurs étaient sans aucun doute de l'acétone et de l'oxyde carbonique. En reprenant par l'eau l'acide citrique du résidu, le faisant cristalliser et l'analysant, il obtint exactement le même résultat, auquel nous avons vu plus haut que M. *Wackenroder* était arrivé. Il résulte de ceci, ainsi que de l'expérience de M. *Wackenroder*, qu'il n'a pas réussi à se procurer dans le commerce de l'acide citrique au moyen duquel il pût obtenir des cristaux effleurissants, et qu'il est très-probable que, dans les différents modes de préparation en grand, on fasse plus ou moins bouillir l'acide pour en obtenir des cristaux, ou que, dans certaines autres opérations, on opère quelquefois la métamorphose de l'acide ; de sorte que l'acide qu'on rencontre dans le commerce peut aussi bien être l'acide citrique métamorphosé que l'acide citrique ordinaire. Ce sujet mérite bien d'être éclairci par de nouvelles recherches. Tout le monde sait que l'acide citrique métamorphosé est restitué à son état primitif quand on la combine avec un alcali ; on peut donc toujours se le procurer de cette manière.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique aussi rapidement que possible, tout en évitant un trop fort boursouflement, le gaz qui se dégage cesse bientôt d'être inflammable, et l'on obtient dans le récipient un liquide incolore et acide qui renferme beaucoup d'acétone ; bientôt après on voit des gouttes oléagineuses qui se condensent dans le col de la cornue. A cette époque, on interrompt la distillation. Le résidu dans la cornue est d'une couleur brune foncée. Quand on le dissout dans l'eau, qu'on filtre et qu'on évapore jusqu'à la formation d'une pellicule cristalline à la surface, toute la liqueur se prend en masse par le refroidissement. L'éther dissout la plus grande partie de cette masse, et laisse une petite

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 53.

quantité d'acide citrique métamorphosé non dissous. La dissolution éthérée produit par l'évaporation de petits cristaux grenus d'acide aconitique, et l'eau mère de ces cristaux renferme de l'acide citrique et un autre acide dont nous parlerons plus bas. M. *Crasso* a refait l'analyse de l'acide aconitique et du sel argentique, et a obtenu le même résultat que M. *Dahlstrœm*, qui l'avait analysé le premier, savoir : $C^4H^2O^3 + H^2O$ et $C^4H^2O^3 + AgO$.

Il paraît que c'est l'acide que M. *Baup* a désigné sous le nom d'acide citribique. 1 atome d'acide citrique métamorphosé produit 1 atome d'acide aconitique, 1 atome d'acétone, 1 atome d'acide carbonique et 4 atomes d'oxyde carbonique; les 3 atomes d'eau sont mis en liberté, c'est-à-dire que les 2 atomes d'acide citrique ont donné naissance aux 4 derniers corps que nous venons d'énumérer.

Si l'on n'interrompt pas la distillation lorsqu'on aperçoit des gouttes oléagineuses, mais que l'on continue l'opération, il se dégage alors un liquide oléagineux simultanément avec de l'eau et de l'acide carbonique ; si le récipient est refroidi artificiellement, il se prend immédiatement en masse cristalline ; si au contraire on ne refroidit pas, il ne cristallise que plus tard. Ce liquide est l'acide citricique de M. *Baup*. Il convient d'opérer la distillation au moyen d'une lampe à esprit de vin, et de placer la cornue sur une ouverture circulaire pratiquée dans une plaque de fer, de façon que ce ne soit que la partie la plus inférieure de la cornue et non les côtés qui soient affectés par la chaleur.

Quand cet acide apparaît, la masse cesse de produire de grandes bulles qui menacent de monter, mais elle entre en ébullition écumeuse et prend une couleur de plus en plus foncée. On interrompt la distillation dès qu'on aperçoit des vapeurs jaunes dans le col de la cornue. Le résidu, dans la cornue, est une masse charbonneuse qui laisse un charbon bulleux et boursouflé si on la chauffe davantage. On dissout l'acide à l'aide de la chaleur dans l'eau qui a passé avec lui, et en ajoutant 6 fois le poids du liquide d'eau bouillante; on laisse refroidir aussi lentement que possible; l'acide se dépose en cristaux distincts; on décante l'eau mère, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée et qui fournit une nouvelle quantité de cristaux bien déterminés. Si l'on refroidit brusquement la dissolution saturée, elle se prend en masse. Les cristaux sont souillés d'huile empyreumatique, dont on les délivre pour la plus grande partie en les mettant dans du papier joseph, et en les pressant légèrement entre deux plaques de fer chauffées à 100°. On enlève les dernières traces de cette huile en pressant les cristaux dans du papier joseph avec de l'alcool anhydre.

ACIDE ITACONIQUE ET QUELQUES-UNS DE SES SELS. — M. *Crasso* a analysé cet acide, et a trouvé la même composition que M. *Dumas*, savoir $C^5H^4O^3 + H^2O$. Le poids atomique de l'acide anhydre est 707,12

(Rapp. 1834, p. 222, éd. s.). On peut le désigner par le symbole $\overline{It}$. Comme cet acide n'est point un produit de la décomposition de l'acide citrique, mais bien de l'acide aconitique, M. *Crasso* a échangé son nom d'acide pyrocitrique en acide pyraconitique, et propose en outre le nom d'acide itaconique, qui est plus court et qui se forme d'acide aconitique par la permutation d'une syllabe.

Le meilleur moyen d'obtenir cet acide à l'état incolore est de le laisser se déposer de sa dissolution chaude dans l'alcool ou dans l'éther ; on n'obtient alors point de cristaux distincts, mais une croûte grenue.

Voici les détails que M. *Crasso* nous a fait connaître sur ces sels.

Le *sel potassique acide* cristallise en petites lames brillantes qui sont composées de $KO\overline{It} + H^2O\overline{It} + H^2O$. L'atome d'eau de cristallisation peut être chassé à 100°.

Le *sel barytique* cristallise en longues aiguilles capillaires groupées en étoiles, et qui, après la dessiccation, ressemblent à du coton, $= BaO\overline{It} + H^2O$.

Le *sel strontianique* ressemble parfaitement au précédent, et renferme, ainsi que lui, 1 atome d'eau qu'il ne perd pas à 100°.

Le *sel argentique* se précipite sous forme d'une poudre blanche ; il est soluble dans l'acide libre et dans l'ammoniaque, et est anhydre.

Acide citraconique. — Quand on soumet l'acide itaconique à la distillation sèche, il fond, perd de l'eau, et le point d'ébullition monte peu à peu jusqu'à 200° ; il ne distille que de l'eau jusqu'à cette époque. A partir de ce moment, l'eau devient laiteuse, et l'on commence à apercevoir des gouttes claires et huileuses. On change de récipient et l'on recueille le produit à part. Ce dernier est l'acide pyrocitrique anhydre de M. *Robiquet* et l'acide citricique de M. *Baup*, auquel M. *Crasso* a donné le nom d'*acide citraconique*.

Cet acide est un liquide incolore, assez fluide, inodore et d'une saveur mordicante et astringente. Sa densité est 1,247 à + 14°. Il bout à + 212° ; mais il s'évapore sans résidu à + 90°. Quand on l'expose brusquement à une température élevée, il éprouve une décomposition partielle et laisse un petit résidu de charbon. Quand on le verse dans l'eau, il va au fond sous forme de gouttes oléagineuses, qui se dissolvent cependant peu à peu dans l'eau en toutes proportions. Des volumes égaux produisent une liqueur qui a la consistance sirupeuse. Quand on l'abandonne à l'air dans un vase ouvert, il attire l'humidité et cristallise ; les cristaux tombent ensuite eux-mêmes en déliquescence et se réduisent en une liqueur. Ce sont des prismes quadrangulaires terminés par une seule face ; ils appartiennent au système triclinométrique. Quand on les chauffe, ils fondent à + 80° ; ils perdent d'abord l'eau qu'ils contiennent et ensuite l'acide anhydre distille. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide citraconique est parfaitement isomérique avec l'acide itaconique; la formule de l'acide anhydre est $C^5H^4O^3$, et celle de l'acide hydraté $C^5H^4O^3 + H^2O$. Son poids atomique est donc aussi 707,12. Son symbole est $\overline{Ct}$. Ces deux acides sont donc les deux acides correspondants de l'acide maléïque et de l'acide paramaléïque.

L'acide citraconique une fois formé ne se laisse plus convertir en acide itaconique. En décomposant son sel plombique par l'hydrogène sulfuré, on l'obtient avec ses propriétés primitives. Il s'en forme ordinairement une petite quantité déjà au commencement de la distillation de l'acide citrique, et on le retrouve dans le liquide où l'acide aconitique s'est déposé.

M. *Crasso* a examiné les sels suivants :

Le *sel ammonique* s'obtient en exposant l'acide anhydre à l'action du gaz ammoniac sec. L'acide absorbe le gaz avec dégagement de chaleur, et se transforme en une masse amorphe jaunâtre, poisseuse, diaphane et vitreuse, qui se compose de $N^2H^8O,\overline{Ct}^2$. Elle se dissout facilement dans l'eau et l'alcool; elle tombe en déliquescence à l'air et se convertit en *bicitraconate ammonique*. En évaporant sa dissolution, on obtient ce sel cristallisé en petites lames brillantes; la dissolution se prend en général par le refroidissement en une masse feuilletée composée de $N^2H^8O\overline{Ct} + H^2O\overline{Ct} + H^2O$.

Le *sel potassique* est doué d'une grande solubilité, et se réduit par la dessiccation en masse pulvérulente non cristallisée. Le *bicitraconate potassique* est très-soluble et cristallise en lames brillantes.

Les *sels sodiques* sont tous deux très-solubles et se réduisent en masse pulvérulente par la dessiccation.

Le *sel barytique* est peu soluble et se dépose de sa dissolution bouillante et saturée sous forme d'une poudre blanche, cristalline, très-peu soluble et anhydre.

Le *sel acide* est plus soluble, et cristallise par le refroidissement en aiguilles soyeuses très-fines groupées sous forme de verrues. Il renferme $BaO\overline{Ct} + H^2O\overline{Ct} + H^2O$, et ne perd pas d'eau à 100°

Le *sel strontianique* est très-soluble, et produit par l'évaporation une masse efflorescente qui ne présente que rarement des cristaux réguliers. Le *sel acide* cristallise en grands prismes doués de l'éclat du verre et appartenant au système triclinométrique. Ils se composent de $SrO\overline{Ct} + H^2O\overline{Ct} + 3H^2O$. A 100°, ils perdent l'un et l'autre de l'eau, un peu de leur acide, et deviennent laiteux.

Le *sel calcique* est très-soluble; il produit des efflorescences au dessus de sa dissolution, et ne cristallise pas. Le *sel acide* cristallise en prismes ou en tables appartenant au système triclinométrique. Il possède la même composition que le sel strontianique; mais à 100° il ne perd qu'un de ses trois atomes d'eau.

Le *bicitraconate magnésique* est très-soluble et cristallise en masse rayonnée.

Le *sel plombique* peut s'obtenir sous plusieurs formes différentes. On obtient un précipité blanc volumineux en ajoutant à la dissolution de l'acide un peu d'ammoniaque, et précipitant par l'acétate plombique neutre. En portant le mélange à l'ébullition et le filtrant bouillant, on obtient sur le filtre une poudre cristalline qui, après avoir été lavée, se compose de $PbO\,\overline{Ct}$.

La liqueur bouillante qui a traversé le filtre dépose par le refroidissement une poudre volumineuse, entièrement dépourvue de traces de cristallisation et renfermant $PbO\,\overline{Ct} + H^2O$.

Lorsqu'on traite la dissolution d'un citraconate neutre par de l'acétate plombique, il se forme un précipité blanc volumineux qui, après avoir été lavé à froid, se réduit en séchant en une masse gommeuse, diaphane et jaunâtre. Elle est composée de $PbO\,\overline{Ct} + 2H^2O$; elle perd 1 at. d'eau à 100°, et devient opaque. En la faisant bouillir dans la liqueur qui lui a donné naissance, elle passe à l'état de la combinaison anhydre.

Quand on précipite un citraconate neutre par l'eau de Goulard, on obtient une combinaison cristalline peu soluble dans l'eau, et qui se compose de $2PbO,\overline{Ct}$.

Le *citraconate argentique* obtenu par double décomposition est gélatineux; mais il se dissout à l'aide de l'ébullition, et cristallise par le refroidissement en longues aiguilles fines, qui sont le sel neutre anhydre.

La dissolution froide dépose par l'évaporation de petits prismes à six pans transparents, doués de l'éclat de l'argent et qui sont composés de $AgO\overline{Ct} + H^2O$. A 100° ils deviennent opaques et anhydres.

Le *sel ferrique* est soluble, au moins dans un excès d'acide.

Le *sel manganeux* présente après l'évaporation une masse opaque et poisseuse.

Le *sel niccolique* est une croûte verte cristalline.

Le *sel cobaltique* est rouge et grenu.

Les *sels stanneux* et *mercureux* sont des précipités blancs et peu solubles.

ACIDE BENZOÏQUE DANS LE BOIS DE GAÏAC. — M. *Jahn* (1) a remarqué que lorsqu'on traite de la sciure de bois de gaïac par du carbonate sodique, qu'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, qu'on lave et sèche la résine précipitée et qu'on l'expose à la sublimation à une douche chaleur, on obtient une petite quantité d'acide benzoïque sublimé, qui est par conséquent l'acide du gaïac de MM. *Righini* et *Landerer*.

(1) Archiv. der Pharm., XXIII, 279.

ACIDE BENZOÏQUE AVEC LE CHLORE ET LE BRÔME. — M. *Herzog* (1) a observé que l'acide benzoïque exposé à l'action du chlore gazeux sous l'influence de la lumière solaire, absorbe le gaz et se transforme en une masse rougeâtre, humide, poisseuse et gluante. Le carbonate potassique dissout cette dernière avec effervescence, la dissolution est brun-rougeâtre, et il reste un corps résineux chloré, dont l'odeur rappelle celle du benjoin. On décolore la dissolution par le charbon animal, et l'on traite par l'acide nitrique, qui précipite un acide cristallin analogue à l'acide benzoïque, mais qui renferme du chlore.

Il fond à + 98°; il est peu soluble à froid, bien soluble dans l'eau bouillante, et cristallise de cette dernière comme l'acide benzoïque. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Les sels à base d'alcali laissent après la calcination un résidu de chlorure alcalin.

Le brôme produit avec l'acide benzoïque et le concours de la lumière solaire des produits parfaitement semblables, où le chlore est remplacé par du brôme.

Les propriétés de ces nouveaux corps ne sont pas décrites avec assez de précision pour pouvoir juger si la combinaison avec le brôme est la même que celle que M. *Péligot* a produite. (Rapport 1837, p. 235, éd. s.)

ACIDE NITROCINNAMIQUE. M. *Mitscherlich* (2) a découvert un nouvel acide produit par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide cinnamique, qu'il a appelé *acide nitrocinnamique*. On l'obtient en dissolvant 1 partie d'acide cinnamique dans 8 parties d'acide nitrique très-concentré, mais exempt d'acide nitreux; la température s'élève jusqu'à + 40° et la liqueur se prend par le refroidissement en masse cristalline. On peut aussi le préparer en broyant de l'acide cinnamique et de l'acide nitrique pur dans un vase que l'on refroidit artificiellement en ayant soin de ne pas laisser monter la température jusqu'à + 60°, car l'acide nitrique réagit alors sur la nouvelle combinaison et elle se décompose en d'autres produits avec dégagement d'oxyde nitrique. La combinaison s'effectue sans cela, sans qu'on aperçoive trace de décomposition de l'acide nitrique. M. *Mitscherlich* observe qu'il en est de même avec l'acide benzoïque dans la formation de l'acide nitrobenzoïque (Rapport, 1840, p. 161), et la constitution de ces deux acides prouve qu'il doit en être ainsi.

Les cristaux de l'acide nitrocinnamique sont trop fins pour permettre d'en déterminer la forme; leur couleur est blanche tirant faiblement sur le jaune. Il fond à + 270°, à quelques degrés au-dessus il entre en ébullition et se détruit. Il est si peu soluble dans l'eau froide qu'on peut le délivrer par des lavages de l'acide nitrique adhérent, sans éprouver de perte appréciable. Il ne se dissout que très-peu dans l'eau bouillante

(1) Archiv. der Pharm., XXII, 15.

(2) Monats Bericht der K. Preus. Acad. der Wissensch. Nov. 1840, p. 188.

et la partie qui ne se dissout pas ne fond pas. Il exige 327 parties d'alcool à + 20° pour se dissoudre, et se distingue en cela facilement des autres acides avec lesquels il pourrait être mélangé, car l'acide nitrobenzoïque se dissout dans parties égales d'alcool, l'acide benzoïque dans 1,96 p. et l'acide cinnamique dans 4, 2. L'acide chlorhydrique en dissout une petite quantité à l'aide de l'ébullition, mais ne l'altère pas. Quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique il se convertit en acide nitrobenzoïque.

L'analyse a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.	Atomes.	Théorie.
Carbone.	56,38	18	56,34
Hydrogène. . . .	3,64	14	3,58
Nitrogène.	7,73	2	7,25
Oxygène.	32,24	8	32,78

qui correspond exactement à 1 atome d'acide cinnamique anhydre et à 1 atome d'acide nitrique anhydre; ceci n'est cependant point la composition de cet acide, car lorsqu'on le sature par une base, il se sépare 1 at. d'eau; le sel argentique, par exemple, se compose de $AgO + C^{18}H^{12}N^{2}O7$. L'acide cristallisé est donc un acide hydraté et doit être composé de $C^{14}H^{12}O^{2} + N^{2}O^{5} + H^{2}O$, où l'atome d'eau a été remplacé par 1 atome d'oxyde argentique dans le sel argentique. Cet acide est par conséquent un acide nitrique copulé, qui, ainsi que l'acide sulfobenzoïque et l'acide nitrobenzoïque, renferme un oxyde organique résultant de la séparation d'un équivalent d'oxygène et d'un équivalent d'hydrogène sous forme d'eau, de l'acide organique, au moment où l'acide nitrique entre en combinaison.

L'acide nitrocinnamique est un acide faible, cependant il donne naissance à des sels neutres. Ses sels détonent quand on les chauffe ; distillés avec un excès de chaux ils produisent des huiles pyrogénées et des résines. On peut séparer l'huile pyrogénée par une seconde distillation, elle paraît renfermer alors de la benzone, mais elle est un mélange de plusieurs huiles qui ont un point d'ébullition différent.

Les sels à base d'alcali sont très-solubles. Le sel ammonique perd l'ammoniaque par l'évaporation. Les autres sels sont peu solubles et s'obtiennent par double décomposition sous forme de précipités, à l'exception du sel magnésique qui ne se sépare pas immédiatement, mais qui cristallise peu à peu en cristaux qui ont la forme de verrues.

ACIDE CINNAMIQUE ET CHLORE.— M. *Herzog* (1) a remarqué que l'acide cinnamique se comporte envers le chlore de la même manière que l'acide benzoïque. Quand on dissout l'acide combiné avec le chlore dans le carbonate potassique, il se sépare un corps liquide oléagineux

(1) Archiv. der Pharm., xx, 17.

doué d'une odeur de camphre, renfermant du chlore et soluble dans l'alcool ; l'eau le précipite de cette dissolution.

L'acide cinnamique chloré qu'on précipite de sa combinaison avec un alcali est inodore. Dans le Rapport précédent, pag. 172, j'ai parlé d'un acide sulfocinnamique de M. *Herzog*, qui est probablement à l'acide nitrocinnamique ce que l'acide sulfobenzoïque est à l'acide nitrobenzoïque.

Acide spiræique. — J'ai dit dans le Rapport précédent, pag. 176, que M. *Ettling* avait analysé l'acide spiræique et qu'il avait confirmé les résultats de M. *Piria*. Il vient actuellement de publier ses recherches dans leur entier (1) et je rendrai compte de ce qui n'a pas été dit.

Le *sel potassique* s'obtient le plus facilement à l'état neutre, en dissolvant l'acide dans 3 fois son poids d'alcool à 80 0/0 et ajoutant de l'hydrate potassique jusqu'à ce que la masse se solidifie. On ajoute alors un tiers d'alcool, on chauffe et l'on obtient par le refroidissement des tables carrées, jaunes et douées de l'éclat de la nacre de perle, qu'on lave avec un peu d'alcool concentré pour les délivrer de l'eau mère. Ce sel renferme 2 atomes d'eau de cristallisation = 10,17 p. 100. Si l'on ajoute de l'acide spiræique à sa dissolution alcoolique, il se dépose du *bispiræate potassique* en cristaux aciculaires qui sont blancs lorsqu'on en a éloigné l'eau mère. L'air décompose le sel humide, moins rapidement cependant que le sel neutee.

Le *bispiræate sodique* s'obtient d'une manière analogue ; il est incolore, il se présente en cristaux plus volumineux et ne jaunit pas à une température de 140°.

On se procure le *sel plombique* en versant de l'acétate plombique basique dans une dissolution saturée d'acide spiræique dans l'alcool hydraté. Le précipité reste en grande partie dissous dans la liqueur ; en chauffant le mélange, le tout se dissout, et par le refroidissement on obtient le sel en question en grains jaune vif. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide spiræique au précipité floconneux produit à froid, une petite partie du sel se transforme en cristaux d'un beau jaune. Le précipité est un sel basique, et se compose de $2PbO, \overline{Sp}$.

On obtient le *sel cuivrique* à l'état cristallisé en versant de l'acétate cuivrique dans une dissolution très-étendue d'acide spiræique dans l'alcool. La dissolution prend une couleur vert émeraude, et l'on obtient après quelques instants de petits cristaux verts brillants du sel en question. En saturant avec précaution l'acide acétique devenu libre, par de l'hydrate potassique, on obtient une nouvelle quantité de cristaux. Quand ils sont secs, ils sont vert brunâtre et peu solubles dans l'eau et l'alcool. Ils renferment de l'eau de cristallisation, mais pas plus de 1 atome sur 2 atomes de sel.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XXXV, 241.

Le *sel argentique* existe, mais à peine est-il précipité qu'il se décompose et finit par devenir noir. Quand la dissolution est étendue il ne se forme pas de précipité, mais après vingt-quatre heures on retrouve le verre recouvert d'une pellicule d'argent.

M. *Ettling* indique la méthode suivante pour préparer l'acide spiræique artificiel : on broie intimement dans un mortier 3 parties de salicine et 3 parties de bichromate potassique, on introduit le mélange dans une cornue avec 24 parties d'eau ; on remue bien et on ajoute $4\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré qu'on étend préalablement de 12 parties d'eau. On remue encore, le mélange s'échauffe à +65° environ, il devient vert et produit un faible dégagement de gaz, qui cesse après $\frac{1}{2}$ heure ou $\frac{3}{4}$ d'heure. Cela posé on échauffe le mélange pour le distiller; l'on recueille les vapeurs qui se dégagent dans un récipient convenablement refroidi, et l'on continue la distillation tant que le produit est laiteux. L'acide spiræique se rassemble sous forme d'huile au fond de l'appareil, tandis qu'une petite partie reste dissoute dans l'eau ; on l'en sépare en soumettant le produit à une nouvelle distillation.

En observant ces proportions on obtient une quantité d'acide spiræique égale au quart du poids de la salicine employée. Par la méthode de M. *Piria*, on n'en obtient que $\frac{1}{10}$ (Rapp. 1838, p. 481 (Ed. S.). M. *Ettling* ne trouva ni salirétine ni sucre dans le résidu vert dans la cornue, mais bien une résine brune.

On obtient la salicylimide (Rapp. 1840, p. 177) $=C^{42}H^{16}N^{4}O^{6}$ en dissolvant l'acide spiræique dans 3 à 4 fois son poids d'alcool froid et ajoutant de l'ammoniaque caustique en poids égal à celui de l'acide. La liqueur est bientôt après pénétrée de cristaux du sel ammonique. Quand on chauffe ils se dissolvent, l'ammoniaque en excès les décompose et la salicylimide cristallise en cristaux jaune-clair et pesants. Quand on ne chauffe pas le liquide, le sel ammonique se dissout plus lentement, et la salicylimide cristallise ensuite.

L'eau-mère, sous l'influence de l'excès d'ammoniaque ne tarde pas à brunir à l'air et enfin elle noircit en vertu d'une métamorphose progressive qui s'opère aux dépens de l'oxygène.

La salicylimide est insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans 50 parties d'alcool bouillant, et cristallise presque entièrement par le refroidissement. Sa dissolution fait passer au bleu, le tournesol rougit. Elle est inaltérable à l'air. Elle fond à 300° et se réduit en une masse brune jaunâtre en produisant un très-faible sublimé blanc et se fige en masse transparente. Elle se charbonise à une température supérieure. Quand on la fait bouillir avec de l'hydrate potassique elle dégage de l'ammoniaque et se convertit en spiræate potassique. 3 at. d'acide spiræique hydraté et 2 at. d'ammoniaque produisent 1 at. de salicylimide et 6 at. d'eau qui sont mis en liberté.

M. *Ettling* a découvert en outre quelques combinaisons remarquables de ce corps avec des oxydes métalliques, qui, selon moi, méritent toute attention.

On obtient le *salicylimidure cuivrique* en versant une dissolution d'acétate ammoniaco-cuivrique dans une dissolution saturée de salicylimide dans l'alcool froid. Le mélange devient aussitôt vert émeraude, et après un quart d'heure il se dépose de légères lames d'un vert émeraude éclatant, qui sont groupées en forme de croix; quand la cristallisation est achevée la liqueur est de nouveau incolore. Cette combinaison est trop peu soluble dans l'eau et l'alcool pour être purifiée par des cristallisations, quoique la dissolution bouillante et saturée dépose par le refroidissement de toutes petites lames cristallines. Quand on la chauffe elle fond et se réduit en une masse brun-rouge visqueuse en produisant des vapeurs verdâtres, qui se condensent en gouttes qu'on peut distiller une seconde fois sans altération, et qui ont l'odeur de l'acide benzoïque. Elle se carbonise à une température supérieure et laisse un charbon difficile à brûler. Les alcalis caustiques étendus sont sans action; mais, quand on fait bouillir le mélange, elle se transforme, après un moment, tout à la fois en une matière résineuse rouge cuivre. Les acides concentrés la détruisent avec le concours de la chaleur; il en résulte un sel double d'oxyde cuivrique, d'oxyde ammonique et d'acide spiræique.

Elle se combine au contraire avec les acides étendus et forme des dissolutions vertes d'où elle est précipitée par les alcalis. Il est grand dommage que M. *Ettling* n'ait pas poursuivi ce genre de réaction et n'ait pas envisagé cette nouvelle combinaison comme une base copulée, car on est fondé à croire qu'on peut en attendre une classe particulière de sels. M. *Ettling* l'a analysée avec soin; elle renfermait 23.7 à 23.96 p.c. d'oxyde cuivrique et la partie combustible donna :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Combinaison de cuivre. Atomes.	Théorie.
Carbone. . . .	74,98	14	75,23	14	55,80
Hydrogène. . .	5,38	12	5,27	12	3,91
Nitrogène. . . .	12,05	2	12,43	2	9,23
Oxygène. . . .	7,59	1	7,65	1	5,23
Oxyde cuivrique.				1	25,83

La partie combustible est $N^2H^6 + C^{14}H^6O$ et la combinaison de cuivre est $CuO + N^2H^6 + C^{14}H^6O$. La copule, dans cette combinaison, est par conséquent une combinaison d'ammoniaque avec le degré d'oxydation inférieur à l'oxyde spiræique dont il s'est séparé, 4 atomes d'hydrogène, ou bien autrement c'est $N^2H^2 + C^{14}H^{10}O$, c'est-à-dire de l'imidure d'oxyde de salicyle qui est combiné avec de l'oxyde cuivrique.

Il obtint la combinaison correspondante avec l'oxyde ferrique, en mêlant une dissolution de tartrate ferrique et de l'ammoniaque caustique

à une dissolution alcoolique de salicylimide à laquelle on avait également ajouté de l'ammoniaque en abondance. Le mélange est rouge de sang et dépose, après quelque temps, une masse jaune-rougeâtre floconneuse qui devient grenue bientôt après. Elle est composée de $Fe^2 O^3 + 3 (N^2 H^2 + C^{14} H^{10} O)$, mais ne paraît pas se combiner avec les acides sans se décomposer. L'eau froide la décompose peu à peu, la dissolution devient jaune et la partie non dissoute devient plus riche en fer. L'alcool la dissout en partie avec une couleur rouge de sang; la partie dissoute est plus riche en fer que la partie non dissoute.

L'oxyde plombique donne lieu à deux combinaisons de ce genre qui n'ont pas encore été examinées.

Acide valérique et chlore. MM. *Dumas* et *Stass* (1), qui ont découvert une méthode de produire l'acide valérique par l'huile de pommes de terre et l'hydrate potassique, dont nous parlerons plus bas, ont étudié l'action du chlore sur cet acide. Ils ont trouvé que le chlore y substitue l'hydrogène dans deux proportions différentes, et qu'il en résulte deux acides chloro-valériques différents auxquels ils ont appliqué la nomenclature embarrassante de M. *Laurent*, qui consiste à donner le même nom en changeant une voyelle seulement. L'un d'eux porte le nom d'acide chloro-valérisique et l'autre d'acide chloro-valérosique.

L'*acide chloro-valérisique* se forme quand on fait agir le gaz chlore sur l'acide valérique anhydre, sans l'intervention de la lumière solaire. La réaction est si violente au commencement, qu'il faut refroidir le vase par un mélange frigorifique; elle diminue ensuite tellement en intensité, qu'on est obligé de chauffer l'acide soumis au courant de chlore, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique à une température de + 6°. On fait ensuite passer un courant d'acide carbonique à travers l'appareil, en laissant l'acide dans le bain à + 60° jusqu'à ce ce que le chlore et l'acide chlorhydrique absorbés soient chassés. L'acide, qui auparavant était jaunâtre et avait une odeur de chlore et d'acide chlorhydrique, devient incolore et inodore.

L'acide chloro-valérisique est transparent, peu fluide à la température ordinaire, et ne se fige pas néanmoins à — 18°; il est très-fluide à + 30°. Il a une saveur mordicante et brûlante, et produit une tache blanche sur la langue. Il se décompose entre 110° et 120° en dégageant beaucoup de gaz acide chlorhydrique. Il est plus pesant que l'eau, et se combine avec une petite quantité de cette dernière qui le rend plus liquide et qu'il ne perd pas entièrement à 100° ni même dans le vide. Il se combine avec les alcalis et produit des combinaisons d'où les alcalis l'en séparent. Le sel à base d'oxyde argentique est très-peu soluble.

L'acide qui n'a pas été mis en contact avec l'eau se compose de :

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 136.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	29,7	10	29,29
Hydrogène. . . .	3,5	14	3,38
Chlore.	50,8	4	51,40
Oxygène.	16,0	6	15,53

M. *Dumas* en déduit la formule $C^{10}{}^{H^{14}}_{Cl^{6}}O^{4}$ ayant en vue la formule mère de l'acide valérique hydraté $C^{10}\ H^{20}\ O^{4}$. Or, comme cet acide renferme 1 at. d'eau, il faut également supposer un atome d'eau dans le précédent, de sorte que la véritable formule deviendrait $C^{10}\ H^{12}\ Cl^{6}\ O^{3}$. Il ne fit cependant point de recherches à cet égard, et n'analysa aucun de ses sels. Il est possible que ce nouvel acide, avant de se combiner avec les bases, et par conséquent avant de devenir acide, s'associe les éléments d'un atome d'eau, comme le fait la chlorisatine (Rapp. de 1840, p. 241). Nous sommes porté à faire cette supposition en vertu de la propriété de cet acide, de bien se dissoudre en petite quantité dans l'eau, sans cependant en être précipité par le nitrate argentique avant que sa combinaison avec l'eau ait eu le temps de se former ; ce n'est qu'alors que le sel d'argent se forme, et le précipité est soluble dans l'acide nitrique.

L'*acide chlorovalérosique* s'obtient de la même manière que le précédent, avec cette différence qu'on laisse libre accès aux rayons solaires. Ses caractères extérieurs ressemblent tellement à ceux du précédent, qu'il est inutile d'en faire de nouveau l'énumération : il supporte cependant une température de 150°, et ne se décompose qu'à une température supérieure, avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. C'est un acide hydraté qui, en contact avec l'eau, absorbe deux atomes d'eau en outre de l'eau basique. Sous cette dernière forme il est plus soluble dans l'eau que le précédent.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Le nitrate argentique ne produit pas de précipité dans la dissolution aqueuse, mais bien après quelques instants dans la dissolution alcoolique.

Les sels que cet acide produit en se combinant avec les bases ont une saveur mordicante et amère. Son analyse a donné :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atom.	Calculé.	Trouvé.	Atom.	Calculé.
Carbone. . . .	25,2	10	25,4	17,0	10	17,6
Hydrogène. . .	2,6	12	2,4	1,5	10	1,4
Chlore	59,1	8	58,7	49,9	8	40,7
Oxygène. . . .	13,1	4	13,5		4	9,3
Argent				31,6	1	31,0

L'acide renferme donc 1 at. d'eau qui est remplacé dans le sel d'argent par 1 at. d'oxyde argentique. M. *Dumas* donne la formule :

$$AgO + C^{10}{}^{H^{10}}_{Cl^{8}}O^{3}$$

8

Cette formule purement empirique est la formule rationnelle de la théorie des substitutions; car les formules ne peuvent pas être d'une autre nature, puisque la théorie des substitutions, selon l'opinion de M. *Dumas*, ou plutôt la métalepsie, n'est autre chose que de l'empirique tout pur.

Il paraît évident que dans les deux acides que nous venons de décrire il y a un acide organique qui constitue la partie acide de la combinaison, et que cet acide organique a pour copule un chlorure dont le radical se compose de carbone et d'hydrogène pour le premier, et où l'hydrogène est substitué par du chlore dans le second, de manière à former un chlorure de carbone. Il serait trop tôt, dans l'état actuel des choses, de vouloir deviner le nombre d'atomes de carbone du chlorure. Je désire simplement attirer d'avance l'attention du lecteur sur des combinaisons que nous passerons en revue en parlant des métamorphoses que le chlore fait éprouver à l'indigo, et qui montrent que nous ne nous faisons à l'heure qu'il est aucune idée de la diversité des combinaisons qui existent entre le carbone et le chlore ni de leurs propriétés chimiques.

Ils ont observé du reste que l'acide valérique ne bout que vers +175°, et que les données différentes que l'on a sur le point d'ébullition sont dues à ce que les acides qu'on précipite des dissolutions de leurs sels renferment 3 at. d'eau, dont deux atomes s'échappent à une température inférieure et par l'ébullition, tandis que la combinaison $H^2O+C^{10}H^{18}O^3$ distille à +175°. La densité de sa vapeur est 3,66; en calculant la densité, en supposant qu'un volume de l'acide renferme 1 vol. d'oxygène, 5 vol. d'hydrogène et 2 ½ vol. de carbone, on obtient 3,55.

Acide camphorique avec acide sulfurique et acide phosphorique. — M. *Walter* (1) a découvert un acide qui résulte de la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur l'acide camphorique également anhydre. On introduit de l'acide camphorique anhydre bien pulvérisé dans de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, tant qu'il s'en dissout. Ceci n'est qu'une simple dissolution, dans laquelle l'eau sépare l'acide camphorique; mais si l'on chauffe il se produit un dégagement de gaz abondant, qu'on doit surveiller si l'on veut éviter que la masse entre en ébullition et déborde. Le gaz qui s'échappe est du gaz oxyde carbonique pur, sans trace d'acide sulfureux ou d'acide carbonique. Quand le dégagement de gaz a cessé, on verse l'acide goutte à goutte dans de l'eau froide, en ayant soin de laisser refroidir cette dernière de temps en temps. On sature ensuite par du carbonate barytique. On filtre et on évapore à siccité dans le vide. Le sel qu'on obtient ainsi est du sulfocamphorate barytique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool et ne cristallise pas dans ses dissolutions. L'analyse a produit 60,0 à 60,6 p. 100 de sulfate barytique; et la combustion :

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 38, et LXXV, 242.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	28,0	9	28,1
Hydrogène. . .	3,7	14	3,5
Oxygène. . . .	8,5	2	8,5
Sulfate barytique.	60,0	1	59,9

Il se compose par conséquent de $BaO+SO^3+C^9H^{14}O^2$; et comme l'acide camphorique anhydre renferme $C^{10}H^{14}O^2$, il est évident que la formation de cet acide résulte de la séparation de 1 atome d'oxygène et de 1 atome de carbone de 1 acide camphorique, qui ont donné lieu par leur dégagement au gaz oxyde carbonique.

Quoique cette manière d'interpréter cette réaction semble ne pouvoir laisser aucun doute, il n'en est point ainsi pour le défenseur de la théorie des substitutions. M. *Walter* commence son mémoire par une citation de M. *Dumas* sur la substitution (1) du carbone par d'autres corps, que M. *Dumas* a appelée «un passage obscur, » parce qu'elle se fonde sur une découverte de M. *Walter*, qui alors n'était pas encore publiée, que M. *Dumas* avait eu la délicatesse de ne pas réfuter au premier moment ; et qui consiste en ce que le nouvel acide se forme en vertu de la réaction suivante : 1 at. de carbone enlève 1 at. d'oxygène à l'acide sulfurique pour former de l'acide camphorique, dans lequel 1 atome de carbone est substitué, avec conservation du type, par 1 atome d'acide sulfureux, qui joue le rôle du carbone. Le sel est par conséquent :

$$BaO + {SO^2 \atop C^9} H^{14}O^3$$

Pour obtenir l'acide, on décompose la dissolution du sel plombique dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique. Une petite quantité de l'acide se décompose pendant que la concentration nécessaire à la cristallisation s'opère : de sorte que les acides restent humides à cause de l'acide sulfurique adhérent. M. *Walter* n'a pas expliqué comment l'acide sulfureux s'est transformé dans le vide en acide sulfurique.

Le *sel potassique* est assez soluble et sèche en masse cristalline. Après avoir été séché dans le vide, il est anhydre.

Le *sel calcique* ne cristallise pas et perd toute l'eau dans le vide.

Le *sel plombique* ressemble en tous points au sel barytique et existe également à l'état anhydre. Tous ces sels ont été analysés, à ce qu'il paraît, avec beaucoup de soin, et ont tous donné la formule du sel barytique.

Quand on distille ensemble de l'acide camphorique anhydre avec de l'acide phosphorique anhydre, il se dégage une abondance de gaz dont le cinquième est de l'acide carbonique et le reste de l'oxyde carbonique.

(1) Ceci se trouve mot pour mot dans le Rapport précédent, p. 159.

Il distille une huile volatile qu'on rectifie sur de l'acide phosphorique; elle a une odeur forte, mais non désagréable, et se compose de 88,4 de carbone et 11,6 d'hydrogène : elle est donc une de ces nombreuses combinaisons qui partagent la composition de l'essence de térébenthine. Le résidu dans la cornue est de l'acide phosphorique hydraté et noirci.

Acides tanniques. — On sait que certains acides tanniques donnent des précipités bleu foncé ou noirs avec l'oxyde ferrique, tandis que d'autres en donnent de verts. Plusieurs chimistes ont essayé de convertir les uns dans les autres sans être arrivés à des résultats satisfaisants. M. C.-H. *Cavallius* (1) a fait quelques expériences à cet égard. Les acides qui produisent des sels verts avec l'oxyde ferrique donnent une combinaison bleue avec l'acétate ferrique (comparez les observations de M. *Wackenroder*, Rapp. 1840, p. 169), et leurs combinaisons vertes deviennent également bleues en ajoutant une quantité convenable d'acétate plombique, neutre ou basique, d'un alcali, ou même beaucoup de colle. Une combinaison plombique d'un acide tannique qui donne des sels de fer verts devient bleue par l'addition de sulfate ferrique. Un acide tannique qui donne des sels de fer verts, dissous dans l'eau et mêlé avec des copeaux de fer, devient bleu au contact de l'air. Cette couleur bleue, produite de cette manière, repasse au vert quand on ajoute de l'acide acétique.

Lorsqu'on mêle de l'acide quercitannique avec de l'acide acétique, le mélange donne une réaction bleue avec le sulfate de fer. Si l'on sature l'acide acétique par une base, la couleur verte reparaît. Il résulte donc de tout ceci que la réaction bleue ou verte n'est pas un caractère suffisant pour distinguer les différents acides tanniques. M. *Cavallius* a remarqué du reste que les bases font passer les combinaisons d'oxyde ferrique au noir ou au bleu, et que les acides font passer au vert les combinaisons noires.

Acide quercitrique. — On se rappelle que M. *Chevreul* a extrait de l'écorce de morus tinctoria ou quercitron une matière jaune qu'il a appelée morin et une autre matière cristallisée, mais incolore, qu'il a appelée morin blanc. M. *Bolley* (2) a fait quelques recherches sur la première : il extrait l'écorce pulvérisée dans l'appareil de *Robiquet* avec de l'alcool à 0,84, jusqu'à ce que la liqueur qui passe n'ait qu'une couleur jaune de vin. Pour cela il faut une quantité d'alcool égale à six fois le poids de l'écorce ; on introduit ensuite dans la liqueur alcoolique de la vessie de bœuf bien lavée, détrempée et coupée en morceaux, ou de la colle de poisson, jusqu'à ce que tout l'acide tannique dissous soit précipité sur la vessie ; on filtre et on distille l'alcool, on mêle le résidu

(1) Correspondance privée.

(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVII, 101.

avec de l'eau, et l'on évapore le reste de l'alcool. Pendant cette opération, il se sépare des gouttes résineuses qu'on enlève avec du papier à filtre, et il se dépose des croûtes jaunes cristallines. On les lave avec de l'eau, puis on les redissout dans de l'alcool, on ajoute de l'eau et on les évapore pour les soumettre à une nouvelle cristallisation, et l'on répète cette opération tant que les cristaux obtenus laissent des cendres après la combustion. M. *Bolley* observe qu'on peut également obtenir ces cristaux en précipitant la décoction de l'écorce par l'hydrate calcique et évaporant la liqueur.

L'acide quercitrique est une poudre cristalline (composée de rhomboèdres microscopiques), d'une couleur jaune-soufre ou même jaune foncé; elle est sans odeur ni saveur. On peut la distiller sans l'altérer, à l'abri du contact de l'air. Elle se dissout dans 400 parties d'eau bouillante et dans 4 ou 5 parties d'alcool anhydre. Les dissolutions exercent une faible réaction acide sur le tournesol et deviennent brunes à l'air à la suite de l'altération qu'éprouve la partie dissoute aux dépens de l'air. Elle produit de l'acide formique par la distillation avec l'acide sulfurique et l'hyperoxyde manganique. L'acide quercitrique se combine avec les bases et forme des sels; les sels solubles se décomposent par l'évaporation, de telle manière que le résidu sec ne renferme plus d'acide quercitrique. Cette métamorphose n'est point encore étudiée. Les sels argentiques produisent, dans une dissolution d'acide quercitrique, un précipité brun qui se convertit bientôt après en argent métallique. Il produit un précipité jaune dans une dissolution alcoolique d'acétate plombique, qui est en partie soluble dans l'eau chaude.

L'acide quercitrique a été analysé ainsi que le sel plombique insoluble dans l'eau chaude. Les résultats de l'analyse sont :

	Acide.			Sel plombique.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	52,89	16	52,370	33,68	16	33,80
Hydrogène. . . .	4,81	18	4,809	3;11	16	2,76
Oxygène. . . .	42,30	10	42,821	26,21	9	24,80
Oxyde plombique.	»»	»»	»»	37,00	1	38,55

et les formules $C^{16}H^{16}O^{9} + H^{2}O$ et $C^{16}H^{16}O^{9} + PbO$. Je dois ajouter que dans les analyses de cet acide, dont quatre ont été mentionnées, les trois autres ont produit une plus grande quantité de carbone; l'une d'elles produisit même 53,67; l'hydrogène, dans une des analyses, donna 5,19. A cela viennent encore se joindre les grandes différences dans l'analyse du sel plombique, quant aux quantités d'hydrogène et d'oxyde plombique, de sorte qu'on ne peut point regarder la composition atomique de cet acide comme établie.

Pectine et acide pectique. — J'ai mentionné dans le rapport 1838,

p. 270 (Éd. S.) les résultats des expériences de M. *Mulder* (1) sur la composition de la pectine et de l'acide pectique, et dans le rapp. 1839, p. 590 (Éd. S.) ceux des expériences de M. *Régnault* sur le même sujet. M. *Frémy* (2) a fait de nouvelles recherches à cet égard. Dans son Mémoire il n'expose pas moins de six analyses de la pectine et des acides pectiques qui lui sont isomères (dont il en a découvert un nouveau), qui s'accordent très-bien entre elles, mais qui s'écartent de celles de M. *Mulder* et de M. *Régnault*. Je vais reproduire ici les analyses de ces trois chimistes pour qu'on puisse les comparer :

	Mulder.				Régnault.			Frémy.		
	Trouvé.		At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	45,198	45,36	12	45,47	43,577	11	43,61	43,5	24	43,20
Hydrogène . .	5,352	4,98	16	4,95	4,423	14	4,53	5,2	34	5,02
Oxygène. . .	49,450	48,66	10	49,58	52,000	10	51,86	51,3	22	51,78

Les différences consistent en ce que M. *Frémy* a doublé le poids atomique, et en ce que M. *Régnault* a obtenu trop peu d'hydrogène. M. *Mulder* a fait voir que cela provient de ce qu'il a employé une chaleur trop forte pour la dessiccation, environ 150°; température à laquelle ces combinaisons commencent à jaunir. Enfin M. *Mulder*, dans 14 analyses de pectine préparées de différentes plantes, a obtenu à peu près 2 p. c. de carbone de plus que M. *Frémy*. Il reste donc à trouver la cause qui a fait obtenir à l'un toujours au delà de 45 p. 100 de carbone, et à l'autre environ 43,5 p. 100. Si M. *Frémy* en a obtenu trop peu, il a en revanche trop d'oxygène ; et si M. *Mulder* en a trop, il a obtenu trop peu d'oxygène. On ne pourra donc connaître exactement la composition de la pectine et sa formule qu'à la suite de nouvelles expériences.

Il serait plus difficile de décider si l'atome de pectine renferme 12 ou 24 atomes de carbone ; cependant il y a une plus grande probabilité à supposer que le poids atomique d'une substance qui subit si facilement des métamorphoses est élevé, et qu'elle se compose d'un grand nombre d'atomes simples. Les corps qui renferment un petit nombre d'atomes élémentaires sont bien moins sujets aux métamorphoses.

Le principal but que M. *Frémy* avait en vue dans ses expériences sur la pectine, était d'étudier ses métamorphoses. Il se procura la pectine en faisant bouillir du jus de pommes jusqu'à ce que l'albumine se soit séparée, filtrant, précipitant par l'alcool, recueillant la pectine sur un filtre, l'exprimant, la dissolvant dans l'eau, la précipitant par l'alcool, et répétant cette opération jusqu'à ce que les matières étrangères fussent en entier séparées. M. *Frémy* lui attribue les propriétés suivantes:

(1) Les détails se trouvent dans le Bull. des Sc. phys. et nat. en Néerlande, 1838, p. 13-19.

(2) Journ. de Pharm., XXVI, 568.

elle est blanche, insipide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, se réduisant par la dessiccation en lames transparentes, et répandant quand on la brûle l'odeur de l'acide tartrique brûlé. Sa dissolution dans l'eau ne possède point de réaction acide; on peut l'obtenir au même état de viscosité qu'une solution de gomme, mais elle ne se gélatinise point quand l'albumine en est séparée; cependant on peut lui communiquer cette propriété en la mêlant avec de l'albumine, même quand celle-ci est coagulée.

Une dissolution de pectine n'est pas précipitée par une dissolution d'acétate plombique (la réaction de l'acétate basique n'est pas indiquée); mais en la laissant à elle-même pendant quelques jours, il se sépare une combinaison gélatineuse. Si on abandonne une dissolution de pectine à elle-même, sans lui ajouter d'acétate plombique, et qu'au bout du même temps on y verse ce sel plombique, on obtient un précipité. On obtient un précipité en faisant bouillir préalablement la dissolution de pectine pendant une heure; si on la fait bouillir pendant deux heures, on obtient un précipité plus abondant; il devient encore plus abondant en faisant bouillir pendant un plus grand nombre d'heures, et il renferme de plus en plus de base.

La pectine est donc un corps indifférent, immédiatement après son extraction; elle change d'état quand on la dissout dans l'eau, et plus rapidement quand on la fait bouillir dans l'eau. Sa capacité de saturation augmente à mesure qu'elle devient moins indifférente, et elle s'arrête enfin au point où 100 parties de pectine se combinent avec 32,63 parties d'oxyde plombique, dont l'oxygène est le $\frac{1}{22}$ de celui de la pectine, ce qui correspond à un atome de chacun. Lorsqu'on précipite une semblable dissolution de pectine par l'acétate plombique basique, on obtient un précipité qui renferme 97,7 d'oxyde plombique sur 100 de pectine, ce qui est 1 atome de pectine pour 3 atomes d'oxyde plombique (et non 2 atomes d'oxyde plombique, comme l'admet M. *Frémy*). Dans une série d'expériences sur les combinaisons de l'oxyde plombique, M. *Frémy* a trouvé que 100 parties de pectine se combinent avec 18,6, 19,8, 28,6, 29,5, 97,7 et 98,04 d'oxyde plombique. Cette série ne comprend pas 32,63 qui correspondent à un atome de l'un et un atome de l'autre, qui est la proportion la plus importante et qui paraît avoir été admise à la suite d'une hypothèse. Il n'y a donc point d'expérience qui détermine le poids atomique de la pectine. La combinaison la plus saturée s'accorde bien avec la formule de M. *Mulder*, d'après laquelle la pectine renferme 7 fois autant d'oxygène que l'oxyde plombique y contenu, car d'après celle de M. *Frémy* la pectine renferme 7,39 fois autant d'oxygène que d'oxyde plombique.

On a supposé que les acides transformaient la pectine en sucre de raisin; M. *Frémy* a trouvé qu'il n'en était pas ainsi. L'acide nitrique la

convertit en acide saccharique, et en acide mucique lorsqu'il y a un grand excès d'acide nitrique.

Acide pectique. — On sait que lorsqu'on ajoute une faible dissolution de potasse ou de l'eau de chaux à de la pectine, de manière à ce qu'il y ait un léger excès d'alcali et qu'on fait bouillir, elle se transforme en acide pectique, qui diffère de la pectine en ce qu'il est insoluble dans l'eau, et que les acides le précipitent sous forme de gelée. Les expériences de M. *Mulder* et de M. *Fremy* prouvent que leur composition en 100 parties est la même.

M. *Frémy* a combiné l'acide pectique avec l'oxyde argentique et l'oxyde plombique. 100 parties d'acide pectique se combinent avec 58,216 et 58,04 d'oxyde argentique. Il a remarqué que la capacité de saturation de l'acide pectique se modifie par l'ébullition ainsi que celle de la pectine; les différentes combinaisons qu'il produisit, suivant la durée de l'ébullition, renfermaient pour 100 parties d'acide pectique 44,02, 44,146, 55, 10,72, 10,72, 12 parties d'oxyde plombique. En calculant la quantité d'oxygène des différentes quantités de base qui se combinent avec 100 parties d'acide pectique, on obtient 4,01 pour l'oxyde argentique, 3,17, 3,95 et 5,17 pour l'oxyde plombique. Lorsqu'on compare ces résultats avec la quantité d'oxygène que renferme l'acide d'après le calcul, on arrive à des rapports si peu vraisemblables, tels que $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{14}$ et $\frac{1}{10}$, encore n'est ce que ce dernier qui offre quelque précision. Si l'atome de l'acide renferme 22 atomes d'oxygène, il prend 2,35 d'oxygène en se combinant à une base, et les bases de toutes les autres combinaisons supérieures doivent en renfermer des multiples par 1 ½, 2, 3, etc., etc., c'est-à-dire 3,525, 4,7, 7,05. On voit donc aisément que ces analyses ne peuvent rien décider sur le poids atomique de l'acide pectique. Si au contraire l'on examine les expériences de M. *Mulder*, on trouve qu'elles s'accordent en tous points; ces coïncidences existent par conséquent, pourvu qu'on se donne la peine de les chercher.

Acide métapectique. — M. *Frémy* a fait la découverte remarquable que lorsqu'on fait bouillir long-temps l'acide pectique dans un grand excès de potasse caustique, ou dans un acide étendu, tel que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, il se convertit en un acide puissant, soluble dans l'eau, et même déliquescent, qu'il a appelé *acide métapectique*, parce que, d'après ces expériences, il possède absolument la même composition que la pectine et l'acide pectique.

On l'obtient en saturant la liqueur alcaline par l'acide acétique, précipitant par l'acétate plombique, et décomposant le précipité bien lavé par l'hydrogène sulfuré. Pour le séparer de l'acide sulfurique on sature par le carbonate barytique, on filtre, et l'on décompose le sel barytique en ajoutant la *quantité d'acide* sulfurique exactement nécessaire pour précipiter la baryte.

Ce nouvel acide est incristallisable ; il possède une saveur acide très-prononcée; la distillation sèche le détruit, il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, et donne avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte et la chaux, des sels très-solubles et incristallisables, sur lesquels on n'a pas de plus amples détails. Cet acide ressemble tellement à l'acide malique que M. *Frémy* l'avait d'abord confondu avec ce dernier. Dans ses expériences sur les combinaisons plombiques il trouva que 100 p. d'acide se combinent avec 87,72, 88,18, 144,7 et 155,55 p. d'oxyde plombique; ce qui correspond à 6,290, 6,324, 10,376 et 11,14 p. d'oxygène y contenu. Il est donc clair que ces résultats ne donnent aucune idée nette sur la capacité de saturation de cet acide. Cependant le troisième nombre de cette série s'accorde exactement avec 1 at. d'acide et 5 at. d'oxyde plombique.

M. *Frémy* expose ses opinions sur la nature de la pectine et des acides pectiques. En se fondant sur ses expériences, ils sont tous composés de $C^{24}H^{34}O^{22}$; la pectine indifférente se convertit sous l'influence de l'ébullition en pectine non indifférente, qui se compose de $C^{24}H^{34}O^{22} + H^2O$, dans laquelle l'atome d'eau peut être remplacé par des bases. M. *Mulder* a montré cependant que ni la pectine ni l'acide pectique à l'état sec ne renferment d'eau combinée chimiquement, et M. *Frémy* n'a point produit la combinaison correspondante avec un atome de base. La capacité de saturation de l'acide pectique a été doublée : sa formule est $= C^{24}H^{34}O^{22} + 2H^2O$, où les deux atomes d'eau peuvent être remplacés par deux atomes de base ; mais aucune expérience de M. *Frémy* sur les sels d'argent et les sels de plomb ne s'accorde avec cette assertion. L'acide pectique est selon lui un acide bibasique.

L'acide métapectique est 5-basique et se compose de $C^{24}H^{34}O^{22} + 5H^2O$ dont les 5 atomes d'eau peuvent être remplacés par 5 atomes de base ; cependant aucune expérience ne s'accorde avec cette manière de voir. Il est grand dommage que la partie analytique de cette recherche, très-intéressante du reste, ait été exécutée avec si peu de soin qu'elle ne conduise à aucun résultat certain.

Quand on considère les métamorphoses de la pectine, il semble que son poids atomique est très-élevé, et qu'elle est une substance indifférente; l'action prolongée de l'eau la métamorphose de telle façon qu'elle se partage en atomes dont la composition relative est égale, et qui montrent de l'affinité pour les bases. Quand on les sature par des alcalis, ils se subdivisent encore d'une manière analogue; et en les faisant bouillir avec un excès d'alcali, il se forme un corps dont le nombre des atomes simples qui le composent est encore moindre, et par conséquent la capacité de saturation plus grande. Mais pour qu'il en soit ainsi, il faut nécessairement que le nombre des éléments simples des atomes, soit

deux fois divisible, ou bien que dans la séparation les atomes d'hydrogène s'oxydent aux dépens de l'air, et que par conséquent le nombre des atomes d'hydrogène de l'acide métapectique soit changé.

M. *Frémy* a montré en outre que les fruits qui ne sont pas mûrs ne renferment pas de pectine, et que dans les fruits mûrs elle n'est mise en évidence généralement qu'après l'ébullition. En écrasant des cerises vertes mal mûres dans de l'eau et filtrant, on n'obtient point de pectine dans l'eau; si on a fait bouillir le résidu non dissous dans de l'eau où on a ajouté quelques gouttes d'un acide, tel que l'acide sulfurique, l'acide tartrique, etc., la liqueur devient peu à peu visqueuse et renferme une grande quantité de pectine en dissolution. Une excellente méthode pour préparer une abondance de pectine pure est de traiter des groseilles à maquereau avant la maturité par de l'acide sulfurique étendu, et précipitant l'acide sulfurique par du carbonate barytique. Il n'ajoute point si dans cette opération il se forme de la pectine d'une substance qui auparavant n'est point de la pectine, ou bien si cette substance est une combinaison insoluble de pectine et de chaux qui est décomposée par l'acide sulfurique et l'ébullition, et d'où il résulte de la pectine soluble; car il a trouvé de la chaux dans la liqueur acide. Cette circonstance avait aussi été observée auparavant par M. *Mulder*.

ACIDES GRAS. — Les acides gras figurent sans contredit au nombre des composés les plus importants de la chimie organique. L'occasion s'est présentée dans plusieurs rapports précédents, de rendre compte de recherches qui prouvaient que certaines incertitudes rendaient nos connaissances incomplètes sur leur véritable composition. C'est à M. *Liebig* que revient le mérite d'avoir fait disparaître nos doutes à cet égard, en ayant engagé quelques jeunes chimistes à s'occuper de ce sujet sous sa direction dans son laboratoire. Ils ont fait une recherche approfondie de la composition des acides gras et de leurs métamorphoses, car on ne peut être certain de connaître leur composition si leurs métamorphoses ne s'accordent pas avec leur composition et ne la mettent clairement en évidence.

ACIDE STÉARIQUE. — M. *Redtenbacher* (1) a étudié l'acide stéarique. On le prépare avec de l'acide cristallisé retiré en grand du suif dans la fabrication des bougies. Dans ce but on dissout l'acide cristallisé dans l'alcool et on le soumet à des cristallisations répétées jusqu'à ce que l'acide obtenu fonde à + 70°. Il ne renferme que peu ou point d'acide margarique; sa plus grande fusibilité à l'état ordinaire paraît provenir principalement d'une certaine quantité d'acide oléique qui lui reste attaché. L'analyse par la combustion avec l'acide cuivrique a fourni :

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 46.

	Trouvé.								
	1	2	3	4	5	6	7	At.	Calculé.
Carbone. . . .	76,53	76,40	76,93	76,82	76,64	76,57	76,79	68	77,04
Hydrogène. . .	12,95	12,75	13,13	12,95	12,96	12,64	12,67	136	12,58
Oxygène. . . .	10,52	10,85	9,94	10,23	10,49	10,79	10,54	7	10,38

Il analysa également le sel argentique produit par double décomposition du stéarate sodique dissous dans l'alcool par le nitrate argentique, et obtint :

	Trouvé.				
	1	2	3	Atomes.	Calculé.
Carbone	54,90	55,12	55,04	68	55,15
Hydrogène	9,01	9,03	8,99	132	8,74
Oxygène	5,36	5,12	5,24	5	5,31
Oxyde argentique.	30,73	30,73	30,73	2	30,80

L'acide stéarique cristallisé est donc $2H^2O + C^{68}H^{132}O^5$, et le sel argentique est $2AgO + C^{68}H^{132}O^5$. L'acide anhydre renferme en 100 parties :

Carbone.	79,70
Hydrogène	12,63
Oxygène	7,67

Son poids atomique est 6521,2 et sa capacité de saturation 3,068. Ces chiffres ne diffèrent que dans les millièmes de ceux qui résultent de la formule admise jusqu'ici : $C^{70}H^{134}O^7$. En partant de l'acide margarique, je ferai ressortir quelques doutes relativement au nombre d'atomes d'hydrogène. Il renferme probablement des équivalents égaux de carbone et d'hydrogène.

Les analyses par combustion du stéarate sodique et du stéarate plombique lui ont donné des résultats qui s'accordent parfaitement entre eux et avec les précédents.

M. *Chevreul* avait trouvé qu'on pouvait distiller l'acide stéarique, qu'il se dégageait une petite quantité d'acide carbonique et d'eau, et que le produit, après s'être figé, ressemblait tellement à l'acide stéarique qu'il avait cru pouvoir le confondre avec ce dernier.

M. *Redtenbacher* a fait la même expérience, mais il a analysé le produit ; il lui a trouvé une composition presque identique avec l'acide stéarique, mais renfermant $\frac{1}{2}$ pour cent d'hydrogène de moins. Le produit de la distillation était un acide gras, qu'il satura par de la soude. En traitant le sel séché par de l'éther, dans lequel il est presque insoluble, l'éther en retira un corps non saponifié, qui se déposa en cristaux analogues à la paraffine pendant l'évaporation, et l'eau-mère renfermait, en outre, une huile pyrogénée volatile.

Il sépara, au moyen de l'acide chlorhydrique, l'acide du sel traité par l'éther. Le point de fusion de cet acide était entre 60° et 61°, et la composition à laquelle l'analyse conduisit fut exactement celle de l'acide

margarique, comme nous verrons plus bas. C'était de l'acide margarique hydraté $= H^2O + C^{34}H^{66}O^3$, ou bien l'acide cristallisé qu'on retire de la graisse humaine, qui est le degré d'oxydation supérieur du même radical, et dont il se produit 2 atomes, lorsque 1 at. d'acide stéarique se combine avec 1 at. d'oxygène.

Pour obtenir à l'état de pureté le corps cristallin dissous dans l'éther, il faut décomposer le sel sodique dont il a été question plus haut, par du chlorure calcique, laver et sécher le nouveau sel calcique et le faire ensuite digérer dans l'éther; après quelques cristallisations dans l'éther, il présente des écailles cristallines blanches et nacrées, qui fondent à + 77° et qui, par le refroidissement, se réduisent en une masse diaphane, dure et friable. L'analyse conduisit à la formule $C^{33}H^{66}O$: en un mot, c'était de la margarone, c'est-à-dire le même corps qu'on obtient en distillant de l'acide margarique avec un excès de chaux.

Après l'évaporation de l'éther, on avait dans le résidu l'huile volatile souillée de margarone. On la purifia en fractionnant les produits de la distillation, et l'analyse donna :

	Trouvé.		Atom.	Calculé.
Carbone . . .	85,15	85,12	1	85,96
Hydrogène . .	14,08	14,18	2	14,04
	99,23	99.30		

Cette huile est donc une de ces nombreuses combinaisons oléagineuses qui sont composées d'un même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène. M. *Redtenbacher* croit qu'elle est identique avec le cétène ou l'éthalol qu'on obtient en distillant l'éther avec de l'acide phosphorique anhydre; mais ne serait-on pas plutôt fondé à croire qu'elle est le radical de l'acide stéarique $= 34\ C + 68H$? Dès lors, on comprendrait aisément comment 4 at. d'acide stéarique produisent :

6 at. d'acide margarique hydraté	=	204C	+	408H	+	24O
1 at. margarone	=	33C	+	66H	+	1O
1 at. d'eau	=		+	2H	+	1O
1 at. d'acide carbonique	=	1C	+	——	+	2O
1 at. de CH^2 polymérique	=	34C	+	68H		——
4 at. d'acide stéarique hydraté	=	272C	+	544H	+	28O

M. *Redtenbacher* propose d'appeler le radical de ces deux acides *margaryle;* l'acide margarique prendrait alors le nom d'*acide margarylique,* et l'acide stéarique celui d'acide *hypomargarylique*; ce dernier est un peu long, mais parfaitement conséquent avec la nomenclature chimique.

Il fait en outre la remarque intéressante que la margarone peut également bien être $C^{34}H^{66}O$, c'est-à-dire renfermer un atome de carbone de plus qu'on lui a attribué dans ce qui précède, et représenter l'*oxyde margarique*, ce qui facilite encore l'explication de la métamorphose que

nous venons d'exposer, car alors 2 at. d'acide stéarique produisent 3 at. d'acide margarique de la manière suivante :

3 at. d'acide margarique hydraté	=	102C+204H+12O
1 at. de margarone	=	34C+ 66H+ 1O
1 at. d'eau	=	2H+ 1O
2 at. d'acide stéarique hydraté	=	136C+272H+14O

Comme l'acide margarique dans cette distillation se décompose en :

1 at. de margarone	=	34C+ 66H+1O
2 at. d'acide carbonique	=	2C+ — +4O
1 at. d'eau	=	— 2H+1O
1 at. CH^2 polymérique	=	32C+ 64H+
2 at. d'acide margarique hydraté	=	68C+132H+6O

La production de tous ces corps s'explique facilement. Une partie du radical s'oxyde tantôt davantage dans ces métamorphoses aux dépens de l'autre partie (par la distillation de l'acide stéarique), tantôt elle se désoxyde et se réduit à l'état d'un oxyde inférieur, parce qu'une partie de ces éléments est oxydée sous forme d'eau et d'acide carbonique. M. *Chevreul* a déterminé la quantité d'acide carbonique produit par la distillation de l'acide stéarique, savoir $\frac{3}{1000}$ du poids de l'acide ; or, cette quantité est beaucoup trop faible pour pouvoir s'accorder avec la première exposition que nous avons développée, ce qui porterait à croire que la production de l'acide carbonique n'est pas une conséquence nécessaire de la métamorphose de l'acide stéarique, mais qu'elle résulte d'une décomposition fortuite et simultanée de l'acide margarique nouvellement formé.

Acide margarique. — M. *Varrentrapp* (1) a étudié l'acide margarique tel qu'on l'obtient par la distillation des graisses, telles que le suif de bœuf, la graisse de cochon, l'huile d'olives et l'acide oléique exprimé dans la fabrication des bougies de stéarine. Il se trouve être le même pour toutes. La distillation s'effectue assez facilement ; on chauffe l'huile rapidement jusqu'à peu près au point d'ébullition, et on la maintient à cette température en diminuant le feu. Il se dégage au commencement un peu d'eau qui se forme aux dépens des éléments de l'acide, mais il n'y a aucun produit gazeux. On peut dès lors faire bouillir l'huile vivement, sans crainte qu'elle monte ou déborde, pourvu qu'on ait calculé l'espace nécessaire à l'ébullition, car l'huile possède à cette température un volume augmenté des $\frac{1}{4}$ de son volume primitif environ.

On recueille le produit de la distillation dans une allonge, et l'on fait bien d'éconduire le gaz à travers un appareil de Wolf convenablement refroidi, pour y condenser les produits plus volatils.

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 65.

Le corps qui se condense dans l'allonge a une consistance butyreuse; on l'exprime fortement pour en séparer tout corps liquide étranger, et l'on dissout l'acide restant dans de l'alcool ; au moyen duquel on le purifie par plusieurs cristallisations. Cela fait, on le dissout dans un léger excès de carbonate sodique, et on le précipite par du chlorure calcique. De cette manière, il se mêle avec du carbonate calcique, ce qui est plutôt avantageux. On lave et sèche le sel calcique, puis on le traite par l'éther anhydre. L'éther extrait du sel calcique les produits de la distillation, qui ont été mentionnés plus haut. L'acide margarique qu'on sépare ensuite par l'acide chlorhydrique fond à + 60°, ce qui est un caractère de l'acide margarique parfaitement pur.

L'acide purifié de cette manière produisit dans sept analyses par combustion :

	1	2	3	4	5	6	7	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75,35	75,43	75,87	75,64	75,66	75,65	75,85	34	75,92
Hydrogène. . .	12,33	12,70	12,22	18,26	12,69	12,66	12,42	68	12,39
Oxygène. . . .	12,32	11,87	11,91	11,49	11,66	11,69	11,73	4	11,69

$= H^2O + C^{34}H^{66}O^3$. L'acide anhydre est composé de :

Carbone. . . .	78,50
Hydrogène . . .	12,44
Oxygène. . . .	9,06

Son poids atomique est 3310,6, et sa capacité de saturation, 3,02. En jetant un regard tant sur ces analyses que sur celles de l'acide stéarique, on remarque un grand excès d'hydrogène. Lorsque cet excès est dû à de l'eau, il en résulte un excès d'oxygène ; or, ce n'est point le cas avec ces analyses. Il est probable que ces acides renferment plus d'hydrogène que la formule n'en indique, et que le radical est $C^{34}H^{68}$. Ce qui conduirait au résultat suivant :

	Acide stéarique hydraté.	Acide margarique hydraté.
Carbone. . . .	76,761	75,644
Hydrogène . . .	12,902	12,713
Oxygène. . . .	10,337	11,643

Ceci s'accorde aussi bien avec les analyses que les nombres atomiques admis plus haut aux deux endroits, de sorte que nous ne pouvons pas décider avec entière certitude lequel est le véritable rapport entre les atomes.

L'analyse du sel d'argent, qui est composé de $AgO + C^{34}H^{66}O^3$, vient confirmer en outre l'analyse de l'acide et la quantité d'eau qu'il renferme. La combustion des sels sodique et plombique donna également des résultats parfaitement concordants.

Lorsqu'on laisse pendant quelques jours du margarate plombique dans une dissolution d'acétate plombique basique, et à une douce chaleur, la poudre légère et volumineuse devient pesante et ne fond plus dans l'eau

bouillante. En distillant ce sel avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, il passa de l'éther acétique, ce qui prouva qu'il renfermait de l'acétate plombique. En l'analysant par la combustion, il se trouva composé comme l'indique la formule suivante, dans laquelle $\overline{Mr}$ signifie 1 atome d'acide margarique :

$$2\,PbO, \overline{Mr} + 3\,PbO, \overline{Mr} + 3\,PbO, \bar{A}\ (1).$$

Comme on ne pouvait point supposer *à priori* que les acides margariques de la graisse humaine et de l'huile d'olives fussent identiques avec celui qu'on s'était procuré d'après la méthode décrite plus haut, on fit quatre analyses du premier et trois du second, qui s'accordèrent toutes si bien avec les résultats que nous avons donnés, que je regarde comme inutile d'en reproduire ici les résultats numériques.

M. *Varrentrapp* a aussi analysé la margarone obtenue dans la distillation; je mettrai ses résultats en regard avec ceux de M. *Redtenbacher*.

	R.			V.		At.	Calculé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	83,72	83,86	83,18	82,98	82,94	34	83,212	33	83,13
Hydrogène. . .	13,90	13,87	13,82	13,78	13,81	68	13,586	66	13,57
Oxygène. . . .	2,38	2,27	3,00	3,24	3,25	1	3,02	1	3,30

On voit que ces analyses s'accordent avec les deux rapports d'atomes, en ce que les différences entre le résultat calculé des formules ne dépassent pas la latitude des erreurs ordinaires d'observations.

M. *Varrentrapp* a analysé en outre l'huile volatile que l'éther extrait du margarate sodique, simultanément avec la margarone, dans la préparation du margarate sodique, décrite plus haut. Elle renferme 83,98 de carbone, 13,81 d'hydrogène et 2,69 d'oxygène; mais comme la distillation ne la fournit pas à l'état de pureté parfaite, elle retenait de la margarone.

M. *Redtenbacher* (2) obtint un corps cristallin d'une composition presque identique en distillant l'acide stéarique avec de la chaux. Son point de fusion est + 87°, et il renferme 83,77 de carbone, 13,81 d'hydrogène et 2,42 d'oxygène.

Acide oléique. — M. *Varrentrapp* (3) a également anlaysé l'acide oléique; il a employé pour cela soit l'acide extrait de l'huile d'amandes, soit l'acide qui compose les résidus de la fabrication des bougies de stéarine.

(1) Pour se convaincre que d'autres sels plombiques peuvent aussi former des combinaisons analogues, on fit digérer du benzoate plombique avec de l'acétate plombique, et on analysa la combinaison qui était composée de $3PbO, \overline{Bz} + 2PbO, \bar{A}$.

(2) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 59.

(3) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 196.

On saponifia l'huile d'amandes avec de l'hydrate potassique, on décomposa le savon par l'acide chlorhydrique, et l'on fit digérer les acides gras au bain-marie, avec de l'oxyde plombique, pendant plusieurs heures. On versa ensuite de l'éther sur le mélange de margarate et d'oléate plombique, et on le laissa en contact sans l'échauffer. L'éther n'altère point le margarate plombique, mais il décompose l'oléate plombique en dissolvant de l'oléate acide soluble, et laissant un sous-oléate insoluble avec le margarate plombique. Il n'est pas nécessaire d'ajouter une quantité d'oxyde plombique suffisante pour que tout l'acide oléique se combine avec lui; car l'acide margarique se sature le premier et se sépare.

On mêla la dissolution éthérée avec un volume égal d'eau à laquelle on ajouta de l'acide chlorhydrique, et l'on agita le liquide jusqu'à ce que l'oxyde plombique se fût combiné avec l'acide chlorhydrique. Le chlorure plombique tombe au fond du vase, tandis que l'acide oléique, dissous dans l'éther et exempt d'oxyde plombique, surnage sur la dissolution aqueuse.

Après avoir filtré et distillé complétement l'éther au bain-marie, il reste l'acide oléique sous forme d'une huile jaune-clair. Pour se convaincre que la première opération avait suffi pour dépouiller entièrement l'acide oléique de l'acide margarique, il le traite une seconde fois par l'oxyde plombique, l'éther et l'acide chlorhydrique.

L'acide oléique tiré du suif de bœuf est jaune, et celui qu'on obtient en traitant l'huile d'amandes, comme il a été dit, est presque autant coloré, mais on peut lui enlever ce principe colorant en le dissolvant dans un alcali, et le précipitant par du chlorure sodique auquel on ajoute préalablement un peu de carbonate alcalin. On redissout dans l'eau le savon qui s'est séparé, on le précipite de nouveau, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'il soit blanc. On précipite finalement l'acide oléique de sa dissolution dans l'eau par l'acide tartrique, car les acides minéraux lui redonnent de la couleur. M. *Varrentrapp* a remarqué que les acides minéraux étendus l'altèrent et le colorent rapidement, et que le contact d'un acide concentré le rend brun immédiatement. L'acide tartrique présente en outre l'avantage que le savon n'est pas précipité par le tartrate sodique, et que l'on n'obtient pas du bioléate alcalin en dissolution dans l'acide oléique, ce qui est difficile à prévenir quand on emploie de l'acide chlorhydrique.

Il a analysé l'acide oléique extrait du suif de bœuf, de l'huile d'amandes, et en outre de l'acide oléique, qui avait été isolé après avoir fait partie de plusieurs combinaisons, telles qu'avec de l'alcali, de la baryte, de l'oxyde éthylique, etc., etc., et constamment il a présenté la même composition. Il en a fait dix analyses, dont je reproduirai quelques-unes en les prenant au hasard:

	Trouvé.			Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	76,73	76,35	77,18	44	77,10
Hydrogène. .	11,89	12,06	11,74	80	11,44
Oxygène. . .	11,38	11,59	11,08	5	11,46

Le même excès d'hydrogène se présente ici d'une manière évidente, comme dans l'analyse des autres acides gras, sans qu'il y ait un excès correspondant d'oxygène, et le résultat analytique s'accorde mieux avec l'un des calculs suivants :

	Atomes.		Atomes.	
Carbone. . .	44	76,89	44	76,655
Hydrogène. .	82	11,69	84	11,937
Oxygène. . .	5	11,42	5	11,398

Cette incertitude ne disparaît pas non plus par l'analyse du sel barytique, qui est le seul sel assez stable pour pouvoir être employé dans ce but.. Le sel argentique ne souffre pas qu'on le sèche sans brunir.

Il analysa le sel barytique en déterminant préalablement la quantité de carbonate barytique qu'il produit; il n'est pas dit si cette détermination a été faite par la combustion. Ce qu'il y a toutefois de plus sûr, est de doser la baryte sous forme de sulfate barytique. Huit analyses du sel barytique produisirent 18,06, 18,31, 18,24, 18,12, 18,20, 18,47, 17,95, 18,03 0/0 de baryte.

La combustion du sel, en supposant que l'acide carbonique retenu par la baryte ait été reporté dans le calcul, ce qui cependant n'est point indiqué, donna le résultat suivant :

	Trouvé.		At.	Calculé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	64,52	64,58	44	64,59	44	64,437
Hydrogène . .	9,42	9,59	78	9,35	80	9,564
Oxygène . . .	7,72	7,49	4	7,68	4	7,664
Baryte. . . .	18,34	18,34	1	18,38	1	18,345

Pour obtenir encore d'autres résultats analytiques d'une combinaison d'acide oléique, il prépara et analysa l'oléate éthylique. Quatre analyses conduisirent au résultat suivant :

	Trouvé.							
	1	2	3	4	At.	Calculé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	77,95	77,99	77,97	77,80	48	77,76	48	77,58
Hydrogène . .	11,81	11,95	11,93	12,09	88	11,64	90	11,87
Oxygène. . .	10,24	10,06	10,10	10,11	5	10,60	5	10,53

Cet éther se compose de 1 atome d'oxyde éthylique et de 1 atome d'acide oléique; la somme des atomes simples a été exposée suivant que l'acide oléique renferme 78 ou 80 atomes d'hydrogène. On voit que l'une et l'autre de ces alternatives s'accordent également bien avec les résul-

tats analytiques. La formule $C^{44}H^{78}O^{4}$ présente l'avantage que les quantités de carbone obtenues se rapprochent un peu plus du calcul. D'un autre côté, l'hydrogène s'éloigne du résultat du calcul de 0,15 à 0,45 0/0 que l'analyse donne de plus. On est habitué à négliger ce petit excès d'hydrogène, parce qu'on l'attribue à une petite quantité d'eau retenue par le sel ; mais toutes les fois qu'il en est ainsi, on a un excès huit fois plus considérable dans l'oxygène. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, comme dans le cas qui nous occupe, alors l'hydrogène fait partie de la combinaison, et la formule doit s'accorder avec l'analyse d'une manière assez rapprochée pour que la différence ne dépasse pas les limites des erreurs d'observation ordinaires. Il résulte de tout ceci que nous ne connaissons pas encore avec une entière exactitude la quantité d'hydrogène que renferme l'acide oléique et que sa formule est plutôt $=C^{44}H^{80}O^{4}$ que $C^{44}H^{78}O^{4}$, comme M. *Varrentrapp* l'avait calculé. Dans la première supposition, son poids atomique serait 4262,52, et dans la seconde, 4249,84, et sa capacité de saturation de 2,346 à 2,35. D'après ces formules, il renferme en 100 parties :

	$C^{44}H^{80}O^{4}$	$C^{44}H^{78}O^{4}$
Carbone. . .	78,905	79,15
Hydrogène . .	11,712	11,45
Oxygène. . .	9,383	9,42

Cette incertitude ne peut point être mise sur le compte de l'auteur de ces analyses, car il a fait ses recherches avec tout le soin possible et sans épargner sa peine. La faute siège dans la méthode analytique, qui ne permet pas d'arriver à un plus grand degré de précision.

Le résultat de cette recherche prouve que l'analyse et la formule de l'acide oléique $C^{70}H^{132}O^{5}+2HO$ (Rapp., 1838, p. 286, Éd. S.) de M. *Laurent* l'ont conduit à un résultat inexact ; mais il avait employé dans ses expériences de l'acide oléique distillé, et nous verrons plus bas qu'il éprouve une décomposition partielle par la distillation, et qu'il se mélange avec les produits de sa décomposition.

Acide élaïdique. — M. *H. Meyer* (1) a analysé l'acide élaïdique. M. *Boudet*, comme l'on sait, a montré que lorsqu'on traite des huiles non siccatives par l'acide nitreux ou par le nitrate mercureux, elles se figent après quelque temps en une graisse analogue à la stéarine, qu'il a appelée élaïdine (Rapp. 1833, p. 291, Ed. S.), et qui, après la saponification, produit un acide particulier qu'il a appelé acide élaïdique. Lorsque M. *Meyer* voulut préparer cet acide en suivant la méthode de M. *Boudet*, il n'obtint pas des résultats aussi constants qu'on aurait pu l'attendre si l'on avait eu affaire à un corps unique, non mélangé avec d'autres. Il ne tarda pas à remarquer que l'acide margarique de l'huile

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 174.

ne s'altérait point dans cette opération, qu'il avait par conséquent toujours de l'acide margarique mélangé avec l'acide élaïdique, et il ne pouvait pas réussir à séparer entièrement ces deux acides par la cristallisation dans l'alcool, quoiqu'il enlevât une quantité considérable d'acide margarique. L'acide élaïdique qu'il obtenait ainsi, fondait toujours à + 42°, tandis que son véritable point de fusion est + 44°

Pour éviter ce mélange, il purifia l'acide oléique d'après la méthode de M. *Varrentrapp* (voyez plus haut), et y fit passer un courant d'acide nitreux dégagé par de l'amidon et de l'acide nitrique concentré. Après cinq minutes, il arrêta l'expérience et refroidit l'acide dans un vase plein d'eau froide. Au bout d'une demi-heure, il était figé et cristallisé en grandes lames jaunâtres qui répandaient une odeur d'unguentum nitratis hydrargyrici. Il le fit bouillir avec de l'eau tant que celle-ci en devenait jaune et acide, puis le fit dissoudre dans son poids d'alcool environ, et abandonna la dissolution à elle-même. Il n'a pas été dit si l'on chauffait l'alcool pour dissoudre une plus grande quantité d'acide. Le lendemain matin on trouva la liqueur pleine de grands cristaux en forme de tables, incolores et nacrées. On décanta la liqueur jaune-rougeâtre, qui produisit, par l'évaporation spontanée, des cristaux de la même nature, et il resta finalement un corps rouge-foncé et visqueux qui ne fournit plus de cristaux ni avec l'alcool, ni avec l'éther.

Ce corps rouge-foncé et liquide est un acide gras qui n'a pas été examiné, qui se combine avec les alcalis, et que l'acide chlorhydrique précipite inaltéré de ces combinaisons. Il paraît que l'acide oléique se décompose, sous l'influence de l'acide nitreux, en ce nouveau corps et acide élaïdique qu'on peut séparer aisément par la cristallisation dans l'alcool. Ce nouvel acide gras n'a pas encore fait l'objet de recherches spéciales.

En faisant cristalliser plusieurs fois de suite l'acide élaïdique dans l'alcool, on l'obtient enfin d'une blancheur éclatante. Il fond entre 44° et 45°. Il est très-soluble dans l'alcool, un peu moins soluble dans l'éther. Quand on le distille, la plus grande partie distille inaltérée, mais une petite partie se décompose. Il ne produit dans cette décomposition ni acide gras, ni acroléine.

Le *sel sodique*, préparé en faisant bouillir l'acide avec du carbonate sodique, est un savon limpide comme de l'eau et assez solide; quand on le dissout dans l'alcool chaud, le sel neutre se dépose en cristaux éclatants qui ressemblent à ceux de l'acide, mais qui sont encore plus beaux. Ce sel est aussi soluble dans l'éther chaud, mais moins que dans l'alcool. Il se dissout dans l'eau chaude en se décomposant, et dépose par le refroidissement un sel acide cristallin, tandis que la liqueur devient alcaline.

En traitant la dissolution alcoolique du sel sodique par du nitrate argentique neutre, on obtient le *sel argentique* sous forme d'un préci-

pité blanc volumineux, qui, dans cet état, est un peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais qui y devient presque totalement insoluble par la dessiccation Il se dissout dans l'ammoniaque étendue et chaude, et produit une dissolution brunâtre, mais se dépose presque en entier par le refroidissement en petits cristaux incolores.

Les *sels plombique* et *barytique* s'obtiennent de la même manière; cependant quand on précipite le sel plombique, il faut ajouter un peu d'acide acétique pour éviter la formation d'un sel basique.

Tous ces sels ont été analysés, ainsi que l'acide cristallisé. Ce dernier produisit :

	Trouvé.							
	1	2	3	4	At.	Calculé.	At.	Calculé.
Carbone.	77,512	77,636	77,501	77,491	72	78,040	70	77,586
Hydrogène. . . .	12,190	12,251	12,336	12,201	136	12,034	136	12,282
Oxygène.	10,298	10,113	10,156	10,308	7	9,926	7	10,132

Le premier résultat calculé est celui de M. *Meyer;* le second, je l'ai ajouté parce qu'il me semble qu'il se rapproche autant qu'on peut le désirer des résultats analytiques.

L'analyse du sel argentique a donné :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.	Atomes.	Caculé.
Carbone.	56,109	55,982	72	56,559	70	55,913
Hydrogène.	8,651	8,549	132	8,465	132	8,591
Oxygène.	5,462	5,697	5	5,138	5	5,215
Oxyde argentique.	29,772	29,772	2	29,838	2	30,281

L'analyse de l'élaïdate éthylique a produit :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	78,200	77,771	76	78,42	74	77,968
Hydrogène.	12,127	12,219	144	12,13	144	12,384
Oxygène.	9,678	10,010	7	9,25	7	9,648

Toutes ces analyses s'accordent mieux, comme l'on voit, en supposant que l'acide élaïdique renferme 70 atomes de carbone.

L'acide cristallisé est par conséquent $2H^2O + C^{70}H^{132}O^5$: il sature 2 atomes de base comme l'acide stéarique, l'acide phosphorique, l'acide chlorique, etc., etc.

L'acide anhydre renferme

	d'après $C^{70}H^{132}O^5$		d'après $C^{72}H^{132}O^5$
Carbone, ...	80,178		80,611
Hydrogène.	12,322		12,065
Oxygène.	7,480		7,321
Poids atomique,	6684,5	Poids atomique,	6826,96
Capacité de saturation,	2,992	Capacité de sat.	2,848

Ces expériences montrent aussi que l'analyse que M. *Laurent* a faite

de cet acide (Rapport, 1838, p. 288, Ed. S.) et qui donne la formule $H^2O + C^{35}H^{66}O^3$ n'est pas exacte.

Nouvel acide gras. — M. *Varrentrapp* (1) a découvert un nouvel acide gras auquel il n'a pas encore donné de nom. On l'obtient en mélant l'oléate potassique avec de l'hydrate potassique et très-peu d'eau et fondant le tout, en ayant soin de donner une chaleur suffisante pour que la masse devienne jaune brun sans se carboniser. Quand la masse est en pleine fusion et que toute l'humidité est chassée, il y a un dégagement de gaz hydrogène qui s'enflamme ; à cette éqoque on retire le vase du feu et on le refroidit rapidement. On reprend par une très-petite quantité d'eau, qui sépare un savon de la liqueur fortement alcaline. On dissout le savon dans l'eau, on le précipite par du chlorure sodique, et l'on répète cette expérience plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que toute la couleur brune ait disparu. On redissout alors le savon dans l'eau, et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Cet acide est solide et ressemble à l'acide stéarique et à l'acide margarique. On le dissout encore dans l'alcool et on le fait cristalliser à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il fonde à + 62°, ce qui indique qu'il est pur. Il présente des cristaux fins, brillants et incolores. Quand il a été fondu il est cristallin et se laisse réduire en poudre de la blancheur de la neige.

Le *sel sodique* dissous dans l'alcool cristallise en écailles fines douées de l'éclat de l'argent. Le *sel argentique*, précipité par le nitrate argentique dans la dissolution alcoolique du sel de chaux, est un peu gélatineux quand on opère à froid, et grenu et d'un blanc éclatant quand on opère à chaud. — D'après l'analyse, l'acide est composé :

	Trouvé.					
	1	2	3	4	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	75,30	75,31	75,41	75,55	32	75,69
Hydrogène. . .	12,25	12,22	12,20	12,36	62	11,97
Oxygène. . . .	12,45	12,27	12,39	12,09	4	12,34

Le sel argentique a produit :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	53,86	53,22	32	53,54
Hydrogène. . .	8,43	8,42	60	8,20
Oxygène. . . .	6,08	6,73	3	6,50
Oxyde argentique.	31,63	31,63	1	31,76

La formule de l'acide cristallisé est par conséquent $= H^2O + C^{32}H^{60}O^3$, où l'atome d'eau est remplacé par 1 atome de AgO dans le sel argentique.

Pendant la formation de cet acide il se produit simultanément de l'acide acétique et un peu d'acide oxalique dans l'alcali.

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 210.

L'acide élaïdique, traité de la même manière, produit également ce nouvel acide.

M. *Varrentrapp* explique sa formation par la réaction suivante :

1 atome d'acide oléique $= 44\,C + 78\,H + 4\,O$

moins 1 atome du nouvel acide $= 32\,C + 60\,H + 5\,O$

donne : $= 12\,C + 18\,H + O$

qui en se combinant avec 8 atomes d'oxygène de l'air produit 3 atomes d'acide acétique.

1 at. d'acide élaïdique $= 72\,C + 132\,H + 12\,O$ (en ajoutant 7 O enlevés à l'air.)

moins 2 at. de nouvel acide $= 64\,C + 120\,H + 6\,O$

donne 2 at. d'acide acétique $= 8\,C + 12\,H + 6\,O$

Il envisage ces réactions comme une preuve de plus en faveur de l'exactitude des nombres d'atomes admis dans les formules, qui, comme nous l'avons vu, ont l'apparence de n'être pas tout à fait exacts. Pour que ceci soit une preuve, il faudrait pouvoir prouver qu'il s'est formé la quantité d'acide acétique indiquée, qu'il n'y a point eu formation simultanée d'autres produits, que la quantité d'oxygène prise de l'air n'a pas été inférieure, enfin que cette décomposition ne donne pas naissance aux mêmes produits quand elle s'effectue à l'abri du contact de l'air.

ACIDE SÉBACIQUE.—M. *Redtenbacher* (1) a analysé l'acide sébacique, et l'a trouvé exactement de la même composition que M. *Dumas*, savoir : $H^2O + C^{10}H^{16}N^3$; dans ses sels l'atome d'eau est remplacé par 1 atome de base. On ne peut l'obtenir ni par l'acide margarique pur, ni par l'acide stéarique pur, mais par l'acide oléique. La meilleure manière de se le procurer est de distiller l'acide oléique et de faire bouillir plusieurs fois de suite dans de l'eau la substance grasse qui a passé à la distillation.

L'acide sébacique cristallise par le refroidissement en lames analogues à l'oxyde benzoïque.

Le *sel potassique* cristallise en petites verrues, très-solubles dans l'eau, déliquescentes, mais moins solubles dans l'alcool anhydre.

Le *sel sodique* possède les mêmes propriétés, mais le sel est encore plus soluble. Le *sel calcique* se dissout assez difficilement dans l'eau froide, et est plus soluble à chaud; il cristallise en écailles déliées, blanches et brillantes.

Le *sel argentique* est un précipité caillebоté blanc.

L'acide sébacique se laisse extraire si facilement avec de l'eau bouillante de la graisse distillée, que cette propriété peut servir de réactif pour reconnaître la présence d'acide élaïdique ou d'acide oléique dans une graisse. Les acides margariques et stéariques, dont le point de fu-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 188.

sion est plus bas que celui des mêmes acides purs, produisent par la distillation une quantité assez considérable d'acide sébacique, pour qu'on puisse le séparer et en reconnaître les propriétés. L'acide oléique extrait des huiles siccatives n'est pas de l'acide oléique, mais un acide particulier, et ne produit point d'acide sébacique par la distillation.

Acides gras avec acide nitrique. — Dans le Rapport 1838, p. 291 (Éd. S.), j'ai mentionné l'intéressante découverte de M. *Laurent* des nombreux produits auxquels l'acide nitrique donne naissance par sa réaction sur l'acide oléique. M. *Bromeis* (1) a entrepris un travail de ce genre. Il a examiné la réaction de l'acide nitrique sur les acides stéarique, margarique et oléique. Quand on chauffe l'acide stéarique impur avec 2 ou 3 parties d'acide nitrique, la réaction devient très-vive après une demi-heure, et il se dégage un gaz qui a une odeur fort irritante. Si l'acide stéarique est parfaitement pur, il se convertit en acide margarique par une simple oxydation; si, au contraire, il renferme de l'acide oléique, alors il est accompagné des produits de la décomposition de celui-ci. M. *Bromeis* ne s'est pas contenté de reconnaître les corps qu'il a obtenus par leurs caractères extérieurs seulement; il n'a point épargné de peine pour confirmer leur nature par l'analyse. Il a donc analysé l'acide margarique formé.

En prolongeant l'action de l'acide nitrique sur l'acide margarique à une douce chaleur, ce dernier finit par s'y dissoudre complétement, et, après avoir chassé l'acide nitrique par la distillation, on obtient de l'acide subérique, tout comme M. *Laurent*, en traitant l'acide oléique de la même manière. M. *Bromeis* a analysé l'hydrate d'acide subérique et son sel argentique. Lorsqu'on évapore le liquide acide qui surnage sur l'acide subérique, ainsi que les eaux de lavage, on obtient des cristaux d'un autre acide qui, contre toute attente, se trouve être de l'acide succinique. M. *Bromeis* a trouvé que l'acide obtenu de cette manière possède la même composition, la même capacité de saturation, les mêmes propriétés; en un mot, qu'il est parfaitement identique avec l'acide succinique qu'on retire du succin. La partie d'acide subérique que l'acide succinique peut entraîner s'enlève facilement avec 5 parties d'alcool froid ou 4 parties d'éther bouillant, qui dissolvent l'acide subérique et sont presque sans action sur l'acide succinique.

L'acide nitrique produit avec l'acide oléique une réaction très-vive qui se manifeste après quelques instants. S'il renferme de l'acide stéarique, il se forme de l'acide margarique; mais il ne s'en forme point s'il en est exempt. Quand la réaction violente est passée, l'opération continue plus doucement; l'acide oléique se décolore, il devient plus fluide, son volume diminue, et finalement il disparaît en entier.

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 86.

Quand on opère dans une cornue, le produit de la distillation possède la même odeur irritante que celui de l'acide stéarique dont il a été question. Lorsqu'on sature l'acide par un alcali et qu'on distille, on obtient une petite quantité d'une huile limpide, très-fluide et très-volatile, qui possède cette odeur. Elle n'a pas encore été examinée de plus près. La dissolution acide se fige après l'évaporation par le refroidissement, parce que l'acide subérique se sépare.

M. *Bromeis* n'a pas réussi à extraire l'acide azélaïque de M. *Laurent* en traitant cet acide subérique par l'éther; il regarda l'acide qu'il obtint de cette manière comme étant de l'acide subérique.

D'un autre côté, il obtint, de la manière que M. *Laurent* l'indique, l'acide pimélique et l'acide adipique (Rapport 1838, p. 194 et 296 Ed. S.). Il trouva, pour l'acide pimélique, la même composition et la même capacité de saturation que M. *Laurent*, savoir : $H^2O + C^7H^{10}O^3$.

Quant à l'acide adipique, il lui reconnaît bien les mêmes propriétés que M. *Laurent*, mais il ne s'accorde pas avec lui sur sa composition et sa capacité de saturation.

M. *Bromeis* a obtenu par l'analyse :

	Acide.	Atomes.	Sel argentique.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	50,79	14	22,44	22,56	14	22,58
Hydrogène . . .	6,50	22	2,63	2,65	18	2,54
Oxygène. . . .	42,71	9	14,33	14,19	7	14,62
Oxyde argentique.			60,60	60,60	2	60,66

La formule de l'acide cristallisé est donc $2H^2O + C^{14}H^{18}O^7$, dont l'eau est remplacée par $2AgO$ dans le sel argentique.

Il obtint l'acide lipique en cristaux analogues à l'acide oxalique, mais il ne trouva pas trace de ce dernier. La quantité d'acide lipique qu'il avait à sa disposition était trop peu considérable pour la soumettre à l'analyse.

M. *Bromeis* doute de la production de l'acide œnantique; mais il obtint dans la liqueur acide, où M. *Laurent* a trouvé de l'œnantate éthylique, un éther d'une tout autre nature qu'il se proposa d'examiner pour en communiquer les propriétés et la composition.

Il n'a pas trouvé l'acide azoléique de M. *Laurent*.

L'acide oléique des huiles siccatives produisit une petite quantité d'un acide qui parut être de l'acide margarique, beaucoup d'acide subérique, mais aucun des autres acides dont il vient d'être question; à leur place il s'était formé une abondance d'acide oxalique.

ACIDE COCINIQUE. Dans le Rapport 1839, p. 452 (Ed. S.), j'ai parlé d'un nouvel acide gras que M. *Brandes* avait trouvé dans le beurre de coco, qu'il avait appelé acide cocinique, et dont il avait décrit plusieurs sels. Ayant analysé cet acide et trouvant de trop grandes différences dans les analyses, il avait prié M. *Liebig* d'en refaire l'analyse. Ce dernier arriva

à un résultat qui s'accorda tellement avec l'analyse de l'acide élaïdique de M. *Laurent*, qu'il se crut fondé à les regarder comme identiques, surtout parce que MM. *Pelouze* et *Boudet* avaient reconnu précédemment l'identité du beurre de coco avec l'acide élaïdique.

M. *Meyer* ayant montré, par des analyses citées plus haut, que la composition de l'acide élaïdique est très-différente de celle que les expériences de M. *Laurent* lui attribuent, il restait à examiner ce que l'acide cocinique de M. *Brandes* pouvait être. M. *Bromeis* (1) a entrepris une recherche à cet égard.

Il saponifia le beurre de coco, sépara l'acide gras qui était solide, le pressa fortement, ce qui en fit sortir une petite quantité d'acide oléique; le reprit ensuite par l'alcool, et abandonna la dissolution à la cristallisation; l'alcool retenait encore un peu d'acide oléique. Il répéta cette opération une couple de fois; il le combina ensuite avec un alcali, pour être sûr de le priver entièrement d'alcool, et le précipita par l'acide chlorhydrique. Pour enlever l'acide chlorhydrique, il le fit bouillir dans l'eau et enfin il le fondit. Après le refroidissement, on a une masse amorphe, d'un blanc éblouissant, dure, friable et diaphane aux bords. Son point de fusion est + 33°. Les cristallisations réitérées dans l'alcool ne le modifient point. Il distille sans trace de décomposition.

Il a analysé l'acide fondu et ses combinaisons avec l'oxyde argentique et l'oxyde éthylique.

L'analyse de l'acide a produit :

	Trouvé.							
	1	2	3	4	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	73,39	74,38	73,45	73,09	27	73,68	27	73,360
Hydrogène .	12,37	12,37		12,04	54	12,03	56	12,421
Oxygène. .	14,24	13,37		14,87	4	14,29	4	14,219

Le sel argentique produisit dans quatre expériences 35,21, 35,87, 34,80, 34,45 pour cent d'oxyde argentique; sa combustion avec l'oxyde cuivrique donna :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	49,26	50,08	27	49,85	27	49,702
Hydrogène	8,26	8,08	52	7,84	54	8,114
Oxygène.	7,27	7,04	3	7,25	3	7,224
Oxyde argentique . .	35,21	34,80	1	35,06	1	34,960

Le cocinate éthylique produisit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	74,88	31	75,07	31	74,745
Hydrogène. . .	12,84	62	12,23	64	12,602
Oxygène. . . .	12,28	4	12,70	4	12,623

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 277.

M. *Bromeis* a calculé la première colonne en supposant le radical $C^{27} H^{53}$; j'ai ajouté la seconde colonne dans la supposition que le radical, comme dans les acides margarique et stéarique renferme des équivalents égaux de carbone et d'hydrogène = $C^{27} H^{54}$. Cette seconde colonne de calcul s'accorde en effet mieux que la première avec les résultats de l'analyse. Il résulte de cela que M. *Bromeis* a fait entrer dans son calcul 1 équiv. d'hydrogène de moins qu'il ne fallait, et que la formule de l'acide cocinique doit être $C^{27} H^{54} O^3$, celle de l'acide cristallisé $H^2O + C^{27} H^{54} O^3$, et que, dans les sels, l'atome d'eau de ce dernier est remplacé par un atome de base.

ACIDE GRAS DE L'HUILE DE PALME ; ACIDE PALMITIQUE. — M. *Frémy* (1), a retiré de l'huile de palme un nouvel acide gras qu'il a appelé *acide palmitique*. On l'obtient en saponifiant l'huile de palme et séparant les acides gras par l'acide chlorhydrique. Ces acides sont l'acide oléique et l'acide palmitique, que l'on sépare l'un de l'autre en les dissolvant dans l'alcool et faisant cristalliser. L'acide palmitique seul cristallise, tandis que l'acide oléique reste dans la dissolution. On presse les cristaux dans du papier joseph et on les purifie par des cristallisations réitérées jusqu'à ce que le point de fusion soit constant à + 60° Il cristallise en lames ; mais s'il a été préalablement fondu à + 250, il affecte la forme de grains, sans avoir éprouvé d'altération. Il distille sans se décomposer sensiblement ; quand on l'expose avec du chlore à la lumière solaire, le chlore se substitue à l'hydrogène, et le nouveau produit conserve la propriété de se combiner avec les bases. Lorsqu'on dissout de l'huile de palme dans de l'acide sulfurique concentré, il se dépose quelque temps après de l'acide palmitique.

M. *Stenhouse* (2) a fait une recherche plus approfondie de cet acide dans le laboratoire de M. *Liebig*.

L'acide cristallisé est composé de :

	M. *Stenhouse*.						
	1	2	3	4	M. *Frémy*.	At.	Calculé.
Carbone. .	75,43	75,56	75,69	75,46	75,25	32	75,37
Hydrogène.	12,41	12,51	12,48	12,51	12,45	64	12,40
Oxygène. .	12,11	11,93	11,83	11,83	12,30	4	12,23

Le sel argentique renferme :

	Trouvé.				
	1	2	3	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	53,57	53,50	53,58	32	53,35
Hydrogène. . .	9,63	8,64	8,54	62	9,44
Oxygène. . . .	6,35	6,41	6,43	3	6,57
Oxyde argentique.	31,45	31,45	31,45	1	31,67

(1) L'Institut, 1840, p. 399, et Ann. der Pharm. XXXV, 44.

(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVI, 50.

La formule de l'acide cristallisé est donc $H^2O + C^{32}H^{62}O^3$, et l'atome d'eau est remplacé par un atome de base dans les sels. Son poids atomique est 3155, et sa capacité de saturation, 3,19. L'acide anhydre renferme en 100 parties 78,08 de carbone, 12,35 d'hydrogène, et 9,57 d'oxygène.

ACIDE GRAS DU BEURRE DE CACAO. — M. *Stenhouse* (1) a en outre examiné l'acide gras du beurre de cacao, que M. *Pelouze* a considéré comme étant de l'acide stéarique ordinaire.

Il saponifia le beurre de cacao, précipita l'acide gras par l'acide chlorhydrique et l'exprima. En reprenant par l'alcool, les acides cristallisables se dissolvent, et on sépare l'acide le plus soluble de l'acide le moins soluble. Ce dernier fondait à + 69° et était de l'acide stéarique ordinaire, à en juger de sa composition et de ses combinaisons ; l'acide le plus soluble qu'on n'analysa pas parut être de l'acide margarique mélangé avec un peu d'acide oléique, car il produisit de l'acide sébacique par la distillation.

PYROPHORES. SELS PYROPHORIQUES COMPOSÉS D'UN ACIDE ORGANIQUE ET D'UNE BASE INORGANIQUE. M. *Bœttger* (2) a montré que différents sels à base métallique, et dont l'acide est un acide organique, produisent des pyrophores quand on les chauffe dans un appareil distillatoire jusqu'à ce qu'ils soient carbonisés. Le tannate antimonique, le tannate plombique, les tartrates et uvates ferreux, manganeux et plombiques, sont de ce nombre.

BASES VÉGÉTALES. MORPHINE. M. *Mohr* (3) a trouvé une nouvelle méthode pour préparer la morphine, dans laquelle on évite complétement l'emploi de l'alcool. On fait bouillir l'opium dans un vase de cuivre avec trois fois son poids d'eau, jusqu'à ce que la masse se laisse parfaitement délayer, ce qui arrive ordinairement au bout d'une demi-heure. On fait passer la liqueur à travers une toile, et on exprime bien le résidu. On fait bouillir le gâteau pressé dans l'eau, on l'exprime encore deux fois, et la morphine est alors toute extraite.

Cela posé, on prend une quantité de chaux caustique égale à $\frac{1}{4}$ du poids de l'opium employé, on l'éteint, on en fait un lait de chaux en ajoutant à la fois six à huit fois son poids d'eau ; on chauffe ce dernier jusqu'à l'ébullition, on y introduit la décoction d'opium par petites portions, puis on fait bouillir encore quelques minutes avant de passer la dissolution à travers une toile. Quand le liquide a passé, on exprime la masse de chaux et on la fait bouillir encore deux fois dans de l'eau. Dans cette opération, la chaux précipite les bases de l'opium, mais re-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVI, 56.
(2) Ibid., XXXIV, 91.
(3) Buchner's Repertorium. Z. R. XXI, 389.

dissout la morphine, et cette dernière passe dans la dissolution, tandis que la narcotine, la thébaïne, etc., etc., restent avec la chaux.

On évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle soit réduite à n'avoir que le double du poids de l'opium employé; on la filtre rapidement, on la porte à l'ébullition après avoir ajouté une once de sel ammoniac pulvérisé pour chaque livre d'opium employé, et on la maintient en ébullition jusqu'à ce que toute la chaux soit transformée en chlorure calcique; il n'y a pas d'inconvénient à mettre un excès de sel ammoniac (1). La morphine en est précipitée avec une couleur jaunâtre, et il s'en dépose considérablement par le refroidissement. L'eau-mère ne contient plus de morphine; en la traitant par une nouvelle quantité de chlorure calcique, on en sépare du méconate calcique. On obtient les autres bases en dissolvant la chaux dans l'acide chlorhydrique et précipitant la dissolution par l'ammoniaque. On obtient ainsi surtout une abondance de narcotine qui, par ce procédé, est entièrement exempte de morphine. Quand on fait bouillir l'opium directement avec du lait de chaux, on obtient un produit beaucoup plus coloré. On décolore la morphine obtenue par le charbon animal, et on l'évapore jusqu'à la cristallisation. Lorsqu'on veut se procurer la morphine isolée à l'état cristallisé, il est inutile d'employer le charbon animal; on n'a qu'à verser la dissolution dans du lait de chaux bouillant, qui fixe la matière colorante mieux que ne le fait le charbon; ensuite on filtre la liqueur bouillante et on précipite la morphine par le sel ammoniac. Quand la dissolution est très-concentrée, la morphine se précipite sur-le-champ, mais ne devient cristalline qu'en faisant bouillir la liqueur; lorsqu'au contraire elle est plus étendue, alors le précipité ne se forme pas immédiatement, mais après quelques instants il se dépose des cristaux qui augmentent rapidement et finissent par occuper la moitié du volume de la liqueur.

M. *F. Fuchs* (2) a remarqué que la réaction bleue que la morphine ou ses sels donnent avec les sels de fer se produit surtout avec le chlorure ferrique et le nitrate ferrique, et moins distinctement avec les autres sels de fer. L'oxalate ferrique produit une belle couleur violette.

BRUCINE. — M. *W. E. Fuss* (3) prétend que la brucine est une combinaison de strychnine avec la résine que cette dernière retient si opi-

(1) M. *Wittstein* (Buchner's Rep. Z. R., XXII, 336), qui a répété cette méthode et l'a trouvée excellente (de 40 onces d'opium il a obtenu 3 1/2 onces de morphine pure, et 5 gros de morphine brune), remarque que le carbonate calcique qui se précipite par l'ébullition, et qu'on recueille sur le filtre, entraîne une quantité notable de morphine qu'il faut extraire avec de l'alcool.

(2) Buchner's Rep. Z. R., XXII, 265.

(3) Journ. für pr. Chem., XIX, 510.

niâtrement, et qui a la propriété de devenir rouge par l'acide nitrique. C'est cette circonstance qui est la cause que la brucine devient rouge par l'acide nitrique. M. *Fuss* a trouvé une méthode pour séparer cette résine de la brucine, par conséquent pour convertir cette dernière en strychnine; mais il n'a pas réussi à combiner la strychnine avec cette résine et à en faire de la brucine. Il a l'intention de faire connaître le pro cédé de purification, mais un an s'est écoulé depuis sa première publication, sans que nous ayons appris quelque chose de nouveau à cet égard.

CISAMPÉLINE. — Dans le Rapport de 1839, p. 412 (Éd. S.), j'ai parlé d'une nouvelle base que M. *Wiggers* a découverte et qu'il avait appelée *cisampéline.* Il vient de publier quelques nouveaux détails (1) sur son histoire. On la retire des racines de cisampelos pareira qu'on trouvait autrefois dans le commerce de drogueries sous le nom de radix pareiræ bravæ, mais qui sont plus rares maintenant. Elle a été nouvellement beaucoup recommandée en Angleterre par les médecins, comme un remède efficace, ce qui explique la présence de la nouvelle base. M. *Wiggers* a changé son nom contre celui de *pelosine* qui est plus court, mais qui a l'inconvénient de ne se rattacher à rien, tandis que le premier rappelait son origine.

Nous avons déjà indiqué sa préparation dans le Rapport de 1839 (Éd. S.). On fait bouillir la racine râpée dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique; on filtre, et on sature par du carbonate sodique sans en ajouter un excès qui dissout la pélosine en partie et qui commence à l'altérer. Le précipité est très-volumineux et difficile à laver; mais après y avoir versé de l'eau une couple de fois on le met dans du papier joseph, on l'exprime, on le fait sécher et on le chauffe à +100°. Le précipité, qui est jaune-paille au premier moment, se colore de plus en plus par la dessiccation, car la pélosine possède la propriété, peu commune aux bases, de s'altérer au contact de l'air. Quand il est parfaitement sec on l'arrose avec de l'éther, exempt d'eau et d'alcool, qui dissout la pélosine pure et produit une dissolution incolore, tandis que le sulfate sodique et les produits de sa décomposition ne se dissolvent pas. On distille l'éther au bain-marie jusqu'à siccité, et il reste une masse jaunâtre, transparente, dure et cassante, qui est la pélosine anhydre. On ne peut pas l'obtenir à l'état cristallisé; elle est sans odeur et a une saveur nauséabonde, amère, douceâtre, et qui rappelle celle de la douce-amère, surtout quand elle est sous forme de sel. Elle fond facilement, mais brunit bientôt après, se boursoufle, et répand une odeur de pain brûlé, s'enflamme, brûle avec une flamme très-claire et fuligineuse, et laisse un charbon très-difficile à brûler. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle s'y gonfle et forme un magma analogue aux précipités qu'on obtient lorsqu'on traite ses sels

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 81.

par un alcali. Ce magma est de l'hydrate pélosique. A cet état elle bleuit du papier de tournesol rougi. Elle est très-soluble dans l'alcool ainsi que les produits de sa décomposition spontanée. Cette dissolution a une réaction alcaline, et l'eau en précipite de l'hydrate pélosique. L'hydrate est insoluble dans l'éther, ce qui explique pourquoi on doit sécher la pélosine à 100°, et pourquoi l'éther doit être anhydre. Quand on ajoute de l'eau dans la dissolution éthérée, il se précipite de l'hydrate pélosique, et toute la liqueur se prend en masse.

La pélosine se combine avec les acides et donne des sels parfaitement neutres, qui sont incristallisables, à l'exception du chlorhydrate qui présente des traces de cristallisation. Ces solutions salines se colorent à l'air; elles deviennent d'abord jaunes et enfin brunes. L'hydrate pélosique est très-soluble dans la potasse et la soude caustiques, moins soluble dans les carbonates potassique et sodique, très-peu soluble dans l'ammoniaque caustique et insoluble dans le carbonate ammonique. Le phosphate sodique, l'acide tannique, le chlorure platinique et le chlorure stanneux produisent des précipités dans l'acétate pélosique. Le chlorure aurique produit aussi un précipité qui renferme de l'or métallique peu de temps après sa formation. L'hydrate se combine avec l'acide nitrique étendu; l'acide de 1,25, p. sp., le résinifie.

La facilité avec laquelle il se décompose a empêché d'en faire l'analyse.

La racine en renferme 4 à 5 p. 100.

CHÉLIDONINE. — M. *Will* (1) a analysé la chélidonine (Rapport 1840, p. 184). Elle fond à 130°, et est composée de :

	Trouvé. 1	2	3	Atomes.	Calculé.
Carbone.	69,07	68,76	68,30	40	68,90
Hydrogène.	5,62	5,65	5,60	40	5,62
Nitrogène.	12,19	—	—	6	11,97
Oxygène.	13,12	—	—	6	13,51

Il détermina son poids atomique et sa capacité de saturation par l'analyse du sel double insoluble avec le chlorure platinique, qui donna 17,42 à 17,60 de platine métallique. Ce résultat s'accorde très-bien avec le calcul précédent, d'après lequel le sel en question renferme 17,39 p. 100 de platine. La formule de la chélidonine est donc $N^2 H^6 + C^{40} H^{34} N^4 O^6$, et celle du sel platinique $Pt\, Cl^4 + (N^2 H^8 Cl^2 + C^{40} H^{34} N^4 O^6)$. Son poids atomique est 4438,11. La chélidonine cristallisée renferme 2 atomes d'eau qu'elle perd à 100°. Elle se distingue de toutes les autres

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 113.

bases végétales par la grande proportion de nitrogène qu'elle renferme, savoir, trois fois la quantité qui correspond à sa capacité de saturation.

JERVINE.— M. *Will* (1) a examiné en outre la jervine (Rapport 1838, p. 303, Ed. S.), qu'on retire de veratrum album. Elle fond facilement, et se réduit en un liquide clair qui supporte une température de 190° sans se décomposer. Au-dessus de 200° elle brunit et se décompose. La jervine cristallisée renferme 6,88 p. 100 d'eau qu'elle perd dans cette opération. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Elle produit des sels très-peu solubles avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, et qui sont insolubles dans un excès d'acide. Ils sont solubles dans l'alcool. L'acide acétique produit un sel soluble, et elle forme un sel double insoluble avec le chlorure platinique.

Elle est composée de :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	75,96	75,60	60	76,41.
Hydrogène. . . .	9,57	9,74	90	9,56
Nitrogène. . . .	5,38	5,38	4	5,89
Oxygène. . . .	9,09	9,28	5	8,54

Le sel platinique renferme 14,33 et 14,55 p. 100 de platine; le calcul, d'après la formule précédente, donnerait 14,39. Le poids atomique de la jervine est donc 6001,75; la jervine cristallisée renferme 4 atomes d'eau. Sa composition peut se représenter par la formule $N^2H^6 + C^{60}H^{84}N^2O^5$. L'hydrogène cependant a été certainement calculé trop faible, car l'analyse donne une perte de 0,21 à 0,48 p. 100 d'hydrogène sans donner un excès d'oxygène. La jervine est du reste un exemple d'un alcali végétal qui renferme deux fois autant de nitrogène que la quantité qui correspond à sa capacité de saturation.

LA GUARANINE EST DE LA CAFFÉINE.— On appelle guarana une pâte de la graine de paullinia sorbilis, à laquelle on donne la forme de bâtons, de boules ou de gâteaux, et qui renferme une base découverte par M. *Martius*, et désignée par lui par guaranine (Rapp. 1827, p. 216). MM. *Berthémot* et *Dechatelus* (2) l'ont soumise à un nouvel examen et ont trouvé qu'elle est identique avec la caffèine.

M. *Martius* (3) a confirmé cette observation par l'analyse élémentaire de cette substance; il a obtenu la même composition que celle de la caféine, qui est caractéristique par les 30 p. 100 de nitrogène environ qu'elle renferme. La quantité d'eau combinée s'accorde également bien avec la caféine.

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 113.
(2) Journal de Pharmacie, XXVI, 514.
(3) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVI, 93.

Jamaïcine et surinamine. — M. *Hüttenschmidt* a publié en 1824 (1) quelques essais analytiques sur le cortex geoffriæ jamaicensis et surinamensis, dans lesquels il fit connaître la découverte de deux nouvelles bases végétales, la *jamaïcine* et la *surinamine*. Ses données n'ont été ni réfutées, ni confirmées par des travaux d'autres chimistes. Leur préparation consiste à extraire l'écorce avec de l'eau et à précipiter la dissolution d'abord par de l'eau de Goulard, puis par l'hydrogène sulfuré, et à évaporer la liqueur jusqu'à la cristallisation.

Selon lui, la *jamaïcine* cristallise de sa dissolution dans l'eau en tables carrées d'un jaune pur, opaques, d'une saveur amère, très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Elle fond au-dessous de 100°; soumise à la distillation sèche, elle se détruit en se boursouflant et en produisant de l'ammoniaque parmi les produits de la distillation. Sa dissolution ne possède pas de réaction alcaline, mais elle se combine avec les acides et donne des sels jaunes, cristallisables et doués d'une saveur amère. L'acide tannique la précipite.

La *surinamine* cristallise en végétations analogues au coton ; elle est insipide, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa dissolution ne possède pas de réaction alcaline ; elle renferme du nitrogène et produit des sels cristallisables en se combinant avec les acides. Sa dissolution devient brune par la potasse. L'acide nitreux lui communique au premier moment une couleur violette qui devient ensuite bleu foncé. En faisant passer un courant de chlore dans la liqueur bleue, elle repasse au violet et dépose des flocons rouge-pourpre brunâtre. La liqueur bleue devient rouge-sang par l'évaporation et dépose des flocons rouges quand on l'étend avec de l'eau.

Après avoir exposé ces observations presque oubliées, je vais en donner une confirmation de M. *Winkler* (2). M. *Winkler* remarque que le cortex geoff. jamaicensis est très-rare, et que, lorsqu'on en rencontre dans le commerce, il est souvent falsifié par de l'écorce de gaïac ou bien avec de l'écorce de Surinam d'une couleur plus claire.

On obtient facilement la jamaïcine à l'état cristallisé par la méthode indiquée ; elle ressemble à la berberine. Le sulfate et l'oxalate cristallisent aisément. Des dissolutions d'acétate plombique, d'acide tannique, de chlorure mercurique, de chlorure aurique, de sulfocyanure potassique et d'iodure potassique produisent des flocons jaunes dans la dissolution aqueuse de jamaïcine. Comme elle précipite les sels à base d'oxydes métalliques, il paraît qu'elle se partage entre l'oxyde et l'acide de manière que le précipité renferme une combinaison de jamaïcine avec l'oxyde.

(1) Geiger's Mag. für Pharm. Sept. 1824.

(2) Pharm. centr. Blatt, 1840, p. 120.

Il est plus difficile de se procurer la surinamine. M. *Winkler* la prépare de la manière suivante : on fait digérer l'écorce de la racine pendant quelques jours dans de l'alcool à 80 0/0 à une température de 40° à 50°, puis on filtre la dissolution. On distille l'alcool et on évapore le résidu au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On mêle ce sirop avec 1 ½ partie d'eau pour chaque partie d'écorce employée, et on chauffe. Il se dépose par le refroidissement une matière brune, soluble dans l'alcool, qu'on sépare par le filtre. On précipite la dissolution jaune-brunâtre clair par du sous-acétate plombique ; on filtre, on précipite le plomb par la quantité nécessaire d'acide sulfurique sans ajouter d'excès ; on évapore à consistance sirupeuse, et l'on expose le sirop pendant quelques jours à un endroit froid. La surinamine se dépose peu à peu; on la recueille sur un filtre. Après quelques lavages à l'eau distillée froide, elle est blanche ; on la dissout alors dans l'eau bouillante, et on la laisse cristalliser.

Elle présente une masse cotonneuse composée d'aiguilles microscopiques blanches. Elle n'a ni odeur ni saveur et ne possède pas de réaction alcaline. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'eau bouillante ; elle est moins soluble dans l'alcool bouillant, et s'y dépose en croûtes cristallines.

La surinamine ne sublime que partiellement, la plus grande partie se détruit. Sa dissolution ne produit pas de précipité avec l'acide tannique, le chlorure mercurique, le nitrate argentique, le sulfate cuivrique, le sulfate zincique ni avec le tartrate antimonico-potassique.

Elle se combine avec les acides, et les acides étendus la dissolvent. L'acide sulfurique concentré la décompose à l'aide de la chaleur. La dissolution chlorhydrique, évaporée à siccité à une chaleur modérée, laisse un résidu sec, incolore, analogue à la gomme et produisant avec l'eau une dissolution que le nitrate mercureux précipite abondamment. Ce sel a une réaction acide, comme un sel à base d'oxyde métallique. M. *Winkler* n'a pas réussi à obtenir cette réaction rouge par l'acide nitrique, que M *Hüttenschmidt* avait décrit, et attribue cette circonstance à la méthode différente qu'il a suivie pour purifier la surinamine.

HÉDÉRINE. — MM. *Vandamme* et *Chevallier* (1) ont découvert une nouvelle base végétale dans la graine du lierre, hedera helix, qu'ils ont appelée *hédérine*. On l'obtient en traitant les graines pilées par de l'eau acidulée, précipitant la base par de l'hydrate calcique, reprenant le précipité par l'alcool, et éloignant l'alcool par la distillation.

Elle a une saveur amère qui rappelle la quinine. On n'en connaît pas d'autres détails.

(1) Journ. de Chim. méd., 2e série. T. VI, p. 581.

SUBSTANCES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES. — SUCRE. M. *Mulder* a fait des recherches sur les modifications que le sucre éprouve sous l'influence des acides étendus non oxydants, et dont je rendrai compte plus bas quand j'en serai aux produits de la décomposition spontanée, car elles présentent une grande analogie avec ces derniers

MANNE.—SA COULEUR VERTE. — M. *L. Gmelin* (1) a examiné une manne du commerce qui avait une couleur verte et dans laquelle il soupçonnait du cuivre, surtout parce que sa dissolution dans l'eau passait au bleu par l'ammoniaque. M. *Gmelin* n'y trouva pas trace de cuivre, et montra que ce changement de couleur était dû à l'esculine, qui est un des éléments de l'écorce des différentes espèces de frênes.

AMIDON. — M. *Jacquelin* (2) a fait une longue série d'expériences sur l'amidon dans le but de prouver que chaque grain possède une organisation propre, qu'il est entouré d'une membrane nitrogénée, que la masse intérieure est composée de grains plus petits, tous contenus dans des membranes moins nitrogénées, et que leur intérieur enfin renferme le véritable amidon qui est lui-même un peu nitrogéné. On trouvera les détails dans son mémoire que je dois omettre ici faute de place ; ce travail a coûté beaucoup de peine, mais les résultats sont encore chancelants.

COMBINAISON D'IODE ET D'AMIDON. — M. *Bœttger* (3) a proposé la méthode suivante pour préparer la combinaison d'iode et d'amidon : on dissout un peu d'amidon dans une dissolution d'iodure potassique à l'aide de l'ébullition et l'on filtre immédiatement. On ajoute de l'eau chlorée à cette dissolution de manière à neutraliser exactement le potassium, sans qu'il y en ait un excès La combinaison d'iode et d'amidon se précipite tout de suite en flocons bleu foncé, qu'on peut laver facilement, ce qui n'est point le cas du précipité qu'on obtient en versant la dissolution d'iodure potassique dans la dissolution d'amidon dans l'acide chlorhydrique étendu, qui ne se laisse laver qu'imparfaitement.

INULINE. — M. *Parnell* (4) a analysé l'inuline extraite de la racine de georgina purpurea. Voici la moyenne des trois analyses qui s'accordent assez bien entre elles :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	43,97	24	43,71
Hydrogène. .	6,40	42	6,25
Oxygène. . .	49,63	21	50,04

Quand on mêle des dissolutions d'inuline et d'acétate plombique aux-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 354.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 167.
(3) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 338.
(4) L. and E. Phil. Mag., XVII, 126.

quelles on a ajouté préalablement de l'ammoniaque, on obtient un précipité qui tantôt est composé de $5PbO+C^{24}H^{42}O^{21}$, tantôt de $3PbO+C^{24}H^{36}O^{18}$. M. *Parnell* prétend qu'on obtient toujours l'une ou l'autre de ces combinaisons indifféremment, quelles que soient les proportions du mélange, sans qu'on puisse prévoir d'avance laquelle se formera, d'où il conclut qu'il existe deux espèces d'inuline, dont l'une est $C^{24}H^{36}O^{18}+3H^2O$, où l'eau peut être remplacée par des bases, et que dans l'autre, l'oxygène et l'hydrogène sont des éléments constituants, car la combinaison qui s'unit avec 5 atomes d'oxyde plombique ne se réduit pas à $C^{24}H^{36}O^{18}$ par la dessiccation. Les combustions d'analyses s'accordent bien avec les résultats calculés, de sorte que ce sujet mérite d'être approfondi par de nouvelles expériences, lors même qu'il n'existerait pas deux espèces d'inuline.

FARINE ET SCIURE DE BOIS AVEC ACIDE SULFURIQUE. — M. *Stenhouse* (1) a examiné l'huile volatile que M. *Dœbereiner* a appelée *Künstliches Ameisenœl* et qu'il obtenait simultanément avec de l'acide formique en distillant du sucre avec de l'acide sulfurique et de l'hyperoxyde manganique.

M. *Stenhouse* a trouvé que la présence de l'hyperoxyde manganique n'est point nécessaire. On distille à siccité de la farine de froment ou même de la sciure de bois avec un poids égal d'acide sulfurique mélangé de son propre volume d'eau, dans un vaste appareil distillatoire qu'on ne remplit qu'à moitié, car la masse se boursoufle beaucoup par l'ébullition et il y aurait débordement. Quand tout le liquide a passé, on cohobe le produit sur le résidu sec dans la cornue, on ajoute un volume égal d'eau, et l'on distille une seconde fois jusqu'à siccité. Le produit de la distillation est acide par l'acide formique, laiteux par l'huile, et répand l'odeur de l'acide sulfureux. On le sature par l'hydrate calcique et on le soumet à une nouvelle distillation. Quand les $\frac{4}{5}$ ont passé on mêle le produit avec une grande quantité de chlorure calcique et l'on distille de nouveau ; l'huile passe avec l'eau et se rassemble au fond du récipient. Si l'on n'obtient pas d'huile, on rajoute du chlorure calcique au produit de la distillation et on le distille de rechef. 12 livres de farine ont produit 1 once d'huile. Quand elle a été parfaitement privée d'eau par le chlorure calcique, elle est claire, presque incolore avec une légère nuance de vert-jaunâtre ; elle a une forte odeur qui rappelle l'huile de casse ; elle s'oxyde à l'air et finit par devenir brun-rouge et se résinifier ; elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme claire et fuligineuse ; elle produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît. Son poids spécifique est 1,1006 à $+16^0$; elle bout à $+168^0$. Elle est très-soluble dans l'eau et encore davantage dans l'alcool et l'éther. La dissolution de l'hydrate potassique est sans action. Quand on la chauffe avec de l'hydrate potassique,

(1) Ann. der Pharm., XXXVI, 301.

elle se résinifie. Elle dissout l'iode à froid. Les acides concentrés la brunissent et la détruisent.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	62,59	5	62,94
Hydrogène. . . .	4,37	4	4,11
Oxygène. . . .	33,04	2	32,95

Sa formule est $C^5 H^4 + 2O$. Cette composition correspond à un degré d'oxydation inférieur de l'acide itaconique ou de l'acide citraconique (pag. 103 et 105), qui sont composés de $C^5 H^4 O^3$. Il serait intéressant d'essayer si l'on peut produire un des sels de ces acides à base d'alcali, en traitant la dissolution aqueuse de cette huile par de l'hydrate potassique et de l'eau chlorée ou par du chlorite sodique.

Huiles grasses. Vernis d'huile de lin. — M. *Liebig* (1) a fait quelques expériences sur la préparation du vernis d'huile de lin. Il a trouvé que la présence de glycérine dans l'huile est indispensable pour le vernis, et que ni l'acide oléique seul de l'huile, ni sa combinaison avec l'acide margarique qui s'y trouve, ne produit avec l'acide plombique ou par l'ébullition un vernis qui sèche facilement.

Voici la méthode que propose M. *Liebig* pour la préparation du vernis d'huile de lin : On fait bouillir ensemble 1 livre d'acétate plombique, 5 livres d'eau et 1 livre de litharge bien pulvérisée, jusqu'à ce que le tout soit entièrement dissous. D'un autre côté on mêle intimement 20 livres d'huile de lin avec 1 livre de litharge bien pulvérisée ; on ajoute au mélange la dissolution plombique, on secoue le mélange à plusieurs reprises et on le laisse se clarifier à un endroit chaud. On décante ensuite l'huile claire qui est actuellement du vernis. On peut utiliser la dissolution plombique pour traiter de nouvelles quantités d'huile, après l'avoir filtrée et saturée avec la quantité convenable de litharge. Si l'on veut avoir un vernis exempt de plomb, on n'a qu'à mêler le vernis obtenu avec un peu d'acide sulfurique étendu, qui précipite l'oxyde plombique, et laisser reposer.

Pour expliquer la préparation du vernis, M. *Liebig* admet que l'huile renferme une matière végétale étrangère qui l'empêche de sécher rapidement et qu'on peut désigner par mucus ou par tout autre nom. Cette matière se combine avec l'oxyde plombique et se précipite ; alors l'huile, après en être débarrassée, absorbe rapidement l'oxygène de l'air et sèche.

M. *Jonas* (2) a indiqué la méthode suivante : On chauffe 100 livres d'huile de lin dans un vase de cuivre (la température n'est pas indiquée), après cela on la retire du feu et on ajoute goutte à goutte 2 à 4 gros

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 110.
(2) Ibid., XXXIV, 238.

d'acide nitrique concentré en agitant continuellement; l'acide se décompose avec une vive effervescence. Cela fait, on laisse refroidir l'huile, et après quelques jours elle est claire et a déposé un mucus jaune. On décante l'huile qui est un vernis jaune-clair excellent.

Huile de palme et palmitine. — M. *Stenhouse* (1) a séparé et examiné la substance solide de l'huile de palme, c'est-à-dire la palmitine ou le palmitate glycérique. Il pressa fortement l'huile de palme pour en séparer l'élaïne autant que possible, ensuite il fit bouillir le résidu à six reprises différentes avec de l'alcool qui en extrait de l'élaïne, de l'acide oléique libre et de l'acide palmitique libre, en laissant la palmitine intacte. Il dissout cette dernière dans l'éther bouillant jusqu'à saturation; elle se dépose par le refroidissement en petits cristaux, qu'il exprime bien dans du papier à filtre et qu'il fait cristalliser six fois de suite dans l'éther. Elle forme des cristaux très-fins qui fondent à + 48°, et qui se prennent par le refroidissement en masse diaphane analogue à la cire, très-cassante et facile à pulvériser. Soumise à la distillation sèche, elle produit de l'acroléine, mais point d'acide gras; elle est presque insoluble dans l'alcool. Quand on la fait bouillir avec de l'alcool anhydre et qu'on laisse refroidir, le peu qui s'était dissous se dépose en flocons. L'éther la dissout en toutes proportions. Quand on la saponifie, elle produit du palmitate d'alcali sans autre acide gras, et l'acide palmitique que l'on obtient en traitant par l'acide chlorhydrique fond à + 60°, sans exiger préalablement d'autres opérations.

La palmitine renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	76,58	35	76,73
Hydrogène. . .	11,99	66	11,80
Oxygène. . . .	11,43	4	11,47

Elle est donc composée de :

$$1 \text{ atome d'acide palmitique} = 32C + 62H + 3O.$$
$$1 \text{ atome de glycérine} = 3C + 4H + 1O.$$
$$= 35C + 66H + 4O.$$

M. *Stenhouse* considère ceci comme une preuve que la glycérine n'est pas composée de $C^6H^{14}O^5$, mais de C^3H^4O, surtout aussi parce qu'elle se décompose par l'acide sulfurique et par l'hyperoxyde manganique en acide carbonique, eau et acide formique, ce qui n'exige que 5 atomes d'oxygène de l'hyperoxyde. De cette manière, la glycérine devient une base qui ne renferme qu'un atome d'oxygène comme l'oxyde éthylique.

Cette conclusion est trop hâtive; elle s'accorde bien avec l'analyse que nous venons de rapporter, mais elle ne s'accorde en aucune façon

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxvi, 54.

avec l'analyse de la stéarine de MM. *Liebig* et *Pelouze*, à laquelle on devrait cependant accorder quelque confiance ; de sorte qu'on a toute raison de douter de l'exactitude de la composition de la glycérine que nous avons citée plus haut.

HUILE DE SEIGLE ERGOTÉ. — M. *S. Wright* (1) a traité le seigle ergoté, *secale cornutum*, par l'éther, et en a retiré une huile grasse et saponifiable qui possède l'odeur du seigle ergoté, et qui, selon lui, exerce le même genre d'action. Elle s'altère facilement à l'air, surtout par la chaleur, et devient brune ; mais on peut la conserver dans des vases fermés. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique et les huiles grasses et volatiles. Elle mérite de faire l'objet d'une recherche plus complète.

CIRE DE LA CANNE A SUCRE. — M. *Avequin* (2) a étudié les propriétés de la cire végétale qui recouvre la tige et la partie inférieure de la feuille qui entoure la tige de la canne à sucre. On l'obtient en la raclant avec un couteau ; la variété violette de la canne à sucre en fournit si abondamment, que M. *Avequin* entrevoit la possibilité de la recueillir pour en fabriquer des bougies.

Telle qu'on l'obtient en la raclant, elle a une couleur violette due à une matière colorante étrangère qu'on peut extraire de la cire pulvérisée avec de l'alcool froid. Quand cela est fait, on dissout la cire dans de l'alcool bouillant de 0,835 ; on filtre la dissolution bouillante, on distille l'alcool au bain-marie, et on obtient la cire dans le résidu. M. *Avequin* l'appelle *cérosie*, de χηρος, cire.

Elle est légèrement jaunâtre, dure, cassante, et se laisse réduire facilement en poudre d'un blanc éclatant. Elle fond à + 82°, et se fige à + 80° ; elle brûle comme la cire blanche ou le sperma ceti. Sa pesanteur spécifique est 0,961 à + 10°. Elle est peu ou point soluble dans l'alcool froid. Quand on en dissout 4 grains par once dans l'alcool, elle se fige par le refroidissement en une masse analogue à l'opodeldoc. Quand la quantité dissoute est encore moindre, elle cristallise en écailles nacrées en se déposant. L'éther la dissout moins facilement que l'alcool. Une dissolution saturée dans l'éther bouillant dépose par le refroidissement des cristaux grenus. Si l'on en fond une livre à la fois, qu'on la laisse refroidir lentement, qu'on fasse un trou dans la surface figée, et qu'on verse la partie intérieure encore liquide, toute la masse se recouvre intérieurement de cristaux aciculaires. Elle se combine lentement et difficilement avec les alcalis caustiques.

Cette cire renferme, d'après une analyse de M. *Dumas* :

(1) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 524.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 218.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	81,4	24	81,4
Hydrogène. . .	14,2	50	14,1
Oxygène . . .	4,4	1	4,5

HUILES VOLATILES; LEUR FALSIFICATION PAR L'ALCOOL. — M. *Borsarelli* (1) a indiqué une bonne méthode, à ce qu'il paraît, pour reconnaître si les huiles volatiles sont falsifiées par de l'alcool. On verse l'huile dans un tube gradué, on en détermine le volume, et on y introduit du chlorure calcique fondu, grossièrement concassé. Si l'huile est pure, la surface du chlorure calcique ne change pas; si elle renferme très-peu d'alcool, le chlorure se ramollit à la surface et devient blanc; s'il y en a davantage, le chlorure tombe en déliquescence. Enfin on en rajoute encore un morceau, puis on compare le volume de l'huile avec le volume primitif.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.— M. *Weppen* (2) a remarqué qu'on pouvait isoler l'acide qui communique souvent une réaction acide à l'essence de térébenthine pure. Pour cet effet, on la distille avec de l'eau; cette dernière renferme l'acide à l'état de dissolution, d'où on peut le précipiter en saturant par l'oxyde plombique et évaporant. Il a reconnu que cet acide est de l'acide formique.

HYDRATE D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — M. *Wiggers* (3) a observé que le mélange d'essence de térébenthine, d'acide nitrique et d'alcool en certaines proportions qui ne sont pas encore déterminées, dépose, après quelques mois de repos, la combinaison cristallisée à laquelle on a donné le nom d'hydrate d'essence de térébenthine.

M. *Wiggers* suppose que sa formation est due en grande partie à la partie de l'essence qui produit, avec l'acide chlorhydrique, la combinaison analogue au camphre. S'il en est ainsi, il me semble évident que, tout comme on ne peut pas envisager la combinaison chlorhydrique, qui n'est pas acide, comme composée de dadyle et d'acide chlorhydrique, on ne peut pas mieux envisager celle-ci comme une combinaison de dadyle et d'eau. La première est $C^{20} H^{34} + Cl^2$, et la seconde, au contraire, $C^5 H^{10} O$, ou peut-être $C^{10} H^{18} O + H^2 O$; mais on ne peut pas déterminer d'avance laquelle de ces deux formules est la véritable formule. On devrait croire cependant que, si cette combinaison renferme de l'eau, cette dernière devrait pouvoir être enlevée ou par la chaleur seule, ou par d'autres corps oxydés.

MÉTAMORPHOSES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — M. *Deville* (4)

(1) Journ. de Pharm., XXVI, 429.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 235.
(3) Ibid., XXXIII, 358.
(4) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 37.

a étudié les métamorphoses de l'essence de térébenthine. Dans le rapport précédent, page 196, nous avons rendu compte de quelques résultats préliminaires de ce travail.

Lorsqu'on mêle l'essence de térébenthine refroidie artificiellement avec 1/70 de son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on secoue bien, elle devient rouge foncé et visqueuse. Après 24 heures de repos, il se dépose un magma noir dont on sépare l'huile par la décantation. En distillant dans une cornue la partie décantée, il se dégage au premier moment quelques bulles de gaz acide sulfureux, et le liquide devient incolore. Il se compose actuellement de deux huiles volatiles qu'on peut séparer en mettant leurs différentes volatilités à profit. On continue la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition soit + 200°, alors on change de récipient et on recueille à part le produit de la distillation à partir de cette époque. Il appelle l'huile la plus volatile *térébène* et la considère comme identique avec le peucyle, ou l'huile qu'on obtient en traitant le chlorhydrate liquide d'essence de térébenthine par la chaux. Il désigne l'huile la moins volatile par *colophène*.

TÉRÉBÈNE.— Quand on s'est procuré le térébène, comme il vient d'être dit, il renferme en général encore un peu d'essence de térébenthine non modifiée. S'il en est ainsi, il produit une faible rotation avec l'appareil de polarisation de M. *Biot* (voy. Rapp. 1839, p. 172, Éd. S.); cette rotation est due à l'essence de térébenthine, car le térébène ne présente point ce phénomène. Pour l'en priver, on le mêle avec une très-petite quantité d'acide sulfurique, et on le distille comme plus haut. Son odeur est particulière et plutôt agréable. Il a la même pesanteur spécifique que l'essence de térébenthine, tant à l'état liquide qu'à l'état de vapeur, le même point d'ébullition et la même composition. Quand on y fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique, il se combine avec lui, et, après avoir enlevé l'excès d'acide chlorhydrique par une dissolution de carbonate sodique et lavé à l'eau pure, on a un corps liquide incolore dont l'odeur rappelle celle du térébène, et dont la pesanteur spécifique est 0,902 à + 20°. Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	78,29	40	78,16
Hydrogène.	10,68	66	10,53
Chlore.	11,03	2	11,31

$= C^{40} H^{66} + Cl^2$. Ceci correspond à une combinaison formée de 1 volume d'acide chlorhydrique gazeux et de 2 volumes de gaz de térébène; elle ne renferme que moitié autant de chlore qu'en renferme la combinaison liquide qu'on obtient en traitant l'essence de térébenthine par le gaz acide chlorhydrique. Il l'a appelée par cette raison monohydrate de térébène; et il admet par conséquent qu'elle renferme la première combinaison chlorhydrique du même radical. Mais si la pre-

mière combinaison chlorhydrique ne se transforme pas dans la seconde, par l'excès d'acide chlorhydrique qu'elle condense pendant sa formation, il doit y avoir une cause, et dès lors on est fondé à supposer que le térébène que produit l'acide sulfurique n'est pas du peucyle, mais une autre huile qui est isomérique avec lui, et qui ne se combine pas avec plus de la moitié de l'acide chlorhydrique; cette supposition est d'autant plus probable qu'on peut envisager la différence de capacité de combinaison comme une preuve suffisante de la différence du poids atomique, quand même la densité à l'état de vapeur est la même.

Il remarque en outre, relativement à la combinaison liquide d'essence de térébenthine et de gaz acide chlorhydrique, qu'il est très-difficile de l'obtenir entièrement exempte de la combinaison solide, et qu'elle en renferme même encore une quantité un peu supérieure à la moitié de son poids après avoir été exposée à un froid de —15°. Car en la soumettant ensuite à une distillation rapide il a encore séparé 39 p. 100 de cette dernière. Ceci confirme une supposition qu'il avait énoncée dans le Rapport précédent, savoir que la combinaison liquide se convertit peu à peu dans la combinaison solide.

Le térébène se combine d'une manière analogue avec l'*acide bromhydrique*. Pour purifier cette combinaison, il étire en pointe l'extrémité d'un tube, il y introduit d'abord un peu d'amiante, puis un mélange de craie, de chlorure calcique et de charbon animal, et la filtre à travers cette masse; de cette manière il l'obtient à la fois exempte d'acide, incolore et sèche. Son poids spécifique est 1,021 à +24°, elle possède du reste la même odeur et la même composition que la combinaison chlorée. Elle se colore peu à peu sous l'influence de l'air.

M. *Deville* a aussi produit les combinaisons d'essence de térébenthine et d'acide bromhydrique; il en existe une cristallisée et une non cristallisee. Toutes deux ont la même composition que les combinaisons chlorées correspondantes auxquelles elles ressemblent en tous points, mais elles se décomposent peu à peu à l'air.

L'*acide iodhydrique* fournit une combinaison analogue, $C^{40}H^{66}+I^2$. Pour l'obtenir on fait passer de la vapeur d'iode jusqu'à saturation dans du térébène; il se forme un liquide rouge qui renferme de l'iode libre qu'on peut enlever en le secouant avec une lessive faible, de l'alcool étendu ou du mercure. Après cette opération elle est incolore; son poids spécifique est de 1,084 à +21°, et elle possède une odeur agréable analogue au camphre.

L'essence de térébenthine produit avec l'acide iodhydrique une combinaison saturée, qui ne dépose pas de cristaux même quand on l'expose à un froid considérable; elle est composée de $C^{20}H^{34}+J^2$, son poids spécifique est 1,5097 à +15°. Elle absorbe l'oxygène de l'air et noircit par l'iode qui est mis en liberté et qui s'y dissout. L'hydrate potassique en extrait peu à peu l'acide iodhydrique, mais pas complètement.

CAMPHRE DE TÉRÉBENTHINE ET CHLORE. — M. *Deville* a observé que le camphre de térébenthine $C^{20}H^{24}Cl^{8}$ absorbe lentement le chlore et devient liquide et jaune. Ce liquide a peu de stabilité ; il ne tarde pas à se convertir en un corps cristallisé, en dégageant du gaz acide chlorhydrique avec une violence analogue à une explosion. Cette décomposition s'effectue également dans l'air et dans une atmosphère de chlore. Ce corps cristallisé possède l'aspect extérieur du camphre de térébenthine, et une faible odeur de pomme de reinette. Son poids spécifique est 1,50 à +8°; il n'a pas de pouvoir de rotation ; il fond entre 100° et 115°, se décompose par la distillation en dégageant beaucoup de gaz chlorhydrique, des produits liquides et solides, et laissant un résidu de charbon.

Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	44,24	20	44,35
Hydrogène. .	4,81	24	4,51
Chlore. . .	50,94	8	51,14

Ceci conduit à la formule $C^{20}H^{24}Cl^{8}$ qu'on peut diviser par 4 et réduire à $C^{5}H^{6}Cl^{2}$. M. *Deville* attribue ce dégagement rapide de gaz chlorhydrique à une combinaison de ce chlorure et d'acide chlorhydrique qui se décompose avec cette rapidité par quelque cause encore inconnue.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE AVEC DES CORPS HALOGÈNES ET DES ACIDES. — Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'essence de térébenthine, il y a absorption, production de chaleur et dégagement de gaz chlorhydrique. Au commencement il faut refroidir le vase, et faire dégager le chlore lentement ; peu à peu on accélère et on continue jusqu'à ce qu'elle soit sursaturée. On aperçoit aussi ici un dégagement violent de gaz chlorhydrique. Après avoir enlevé l'excès de chlore, on a un corps incolore doué d'une demi-fluidité, même visqueux, dont le poids spécifique est 1,36, qui présente le phénomène de rotation à droite, tandis que l'essence de térébenthine et ses combinaisons le présentent à gauche. Il donne les mêmes produits que le précédent, quand on le soumet à la distillation sèche, et possède la même composition $C^{20}H^{24}Cl^{8}$ ou $C^{5}H^{6}Cl^{2}$. Ce changement dans la rotation est très-remarquable. Sans cette circonstance on pourrait envisager ce corps comme une combinaison des deux chlorures des deux huiles.

Le brôme produit un brômure qui possède exactement la même composition et dont le poids spécifique est 1,975 à +20°.

Quand on introduit de l'iode par petites portions dans l'essence de térébenthine qu'on refroidit, on obtient une dissolution vert foncé. En ajoutant ensuite un excès d'iode et distillant, il se dégage du gaz iodhydrique et une liqueur visqueuse qu'on décolore en la traitant par de l'hydrate potassique.

L'acide fluorhydrique ne paraît pas former de combinaison avec l'es-

sence de térébenthine, car elle conserve sa fluidité et son pouvoir de rotation, quoiqu'elle devienne jaune. L'analyse donna une perte de 3 p. 100 qui pouvait être due à du fluor. L'acide hydrofluosilicique est sans action sur cette combinaison, ainsi que l'acide phosphorique vitreux. L'acide nitrique la résinifie. La résine paraît se combiner avec les alcalis et renfermer de l'acide formique reconnaissable à son odeur. Il se dégage, pendant cette opération, du gaz nitrogène, de l'acide carbonique et de l'oxyde carbonique.

En faisant passer un courant de gaz nitreux dans l'essence de térébenthine, elle se convertit en une résine noire, la masse s'échauffe et il distille une huile rouge dont l'odeur rappelle à la fois l'essence de térébenthine et l'essence d'amandes amères.

Quand on fait passer un mélange d'acide carbonique et de vapeur d'essence de térébenthine à travers un tube chauffé presque au rouge obscur on obtient une huile jaune très-fluide douée d'une odeur analogue à l'acétone, et en même temps d'empyreume. Il se forme simultanément de l'eau et de l'oxyde carbonique.

L'acide sulfurique anhydre exerce la même action que l'acide sulfurique hydraté. L'acide acétique concentré se dissout dans l'essence de térébenthine à l'aide de la chaleur, et se sépare de nouveau par le refroidissement. Ils n'exercent aucune action l'un sur l'autre même après avoir été plusieurs mois en contact.

Les alcalis caustiques sont sans action.

Colophène. — Revenons maintenant à l'huile la moins volatile produite par l'acide sulfurique et que M. *Deville* a appelée *colophène*. On la rectifie une couple de fois sur de la poudre d'antimoniure potassique. Elle est peu fluide, incolore par réfraction, mais quand on la tient dans une certaine direction contre un corps foncé, elle paraît bleue. Son poids spécifique est de 0,94. La densité de sa vapeur déterminée par l'expérience, qui ne donne pas des résultats très-satisfaisants, paraît être le double de celle de l'essence de térébenthine =9,516. L'expérience donne même 11. Sa composition est identiquement la même que celle de l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$. Elle bout entre 310° et 315°. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique et devient bleu-indigo foncé, mais le carbonate calcique enlève presque la totalité de l'acide chlorhydrique. Quand on distille l'huile ainsi traitée sur de la baryte, on obtient du colophène sans dichroïsme.

Le colophène absorbe le chlore sans dégager de l'acide chlorhydrique, et se convertit en un corps résineux. La dissolution de ce dernier dans l'alcool anhydre dépose des cristaux quand on le place dans un endroit froid, et ces cristaux se composent, ou se rapprochent de $C^{20}H^{32}Cl^{4}$ ou de $C^{10}H^{16}Cl^{2}$. La portion qui ne cristallise pas renferme une plus grande quantité de chlore.

Quand on fond la résine et qu'on l'expose à un courant de chlore, il

y a dégagement d'acide chlorhydrique, et production d'autres composés qui n'ont pas été étudiés.

M. *Reinsch* (1) a condensé de l'acide fluorhydrique dans de l'essence de térébenthine, dans le but de voir s'il se forme des produits analogues à ceux de l'acide chlorhydrique. Il n'obtint pas de corps cristallisé, mais un liquide acide et brun se rassembla au fond du vase; d'après la description il paraîtrait que l'essence de térébenthine éprouve une métamorphose analogue à celle que produisit l'acide sulfurique dans les expériences de M. *Deville*.

Essence de citron et essence de bergamote. — M. *Jonas* (2) a remarqué que l'essence de citron dans laquelle on dissout un peu de phosphore, perd son odeur, et ressemble ensuite à l'*oleum melissæ*.

MM. *Soubeiran* et *Capitaine* (3) ont fait de nouvelles analyses de l'essence de bergamote, et ont obtenu des résultats différents de ceux de M. *Ohme* (Rapp. précédent, p. 197). Ils ont recueilli séparément les produits de la distillation de l'essence à différentes époques, et ont été conduits à conclure qu'elle est composée d'un mélange de plusieurs essences. Toutes ces essences renferment de l'oxygène.

Quand on mêle l'essence de bergamote avec de l'acide phosphorique anhydre, elle s'échauffe et se colore; et en distillant l'huile après l'avoir décantée du magma acide, on obtient une huile qui partage l'odeur de l'essence de térébenthine ainsi que sa composition. La masse acide dont on a séparé l'huile, renferme un acide phospho-bergamique, qui produit un sel soluble avec la chaux.

Essence de menthe. — M. *Kane* (4) a défendu son analyse de l'essence de menthe poivrée (Rapp. de 1839, p. 458. Éd. S.) contre celle de M. *Walter* du stéaroptène (voyez au même endroit), parce qu'il prétend qu'elle s'accorde mieux avec sa formule; car M. *Walter* a obtenu dans ses analyses jusqu'à 77,68 p. 100 de carbone, quoique l'essence ne puisse pas renfermer plus de 77,27 d'après la formule de M. *Walter* $C^{20}H^{40}O^{2}$. Il est donc évident que M. *Kane* exprime sa composition par la formule $C^{21}H^{40}O^{2}$.

Essence de laurier. — M. *Brandes* (5) a fait quelques expériences analytiques sur la partie volatile de l'huile de laurier, *oleum lauri*. Quand on distille l'huile seule, on obtient au commencement une huile qui a une réaction acide. Quand on la distille avec de l'eau, c'est le résidu qui est acide.

(1) Journ. für pr. Chem., XIX, 316.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 239.
(3) Ibid., XXXV, 213.
(4) Jour. für pr. Chemie, XX, 439.
(5) Archiv. der Pharm., XXII, 160.

On l'obtient à l'état de plus grande pureté en la distillant sur de l'hydrate potassique. Elle renferme dans ce cas :

Carbone	83,075
Hydrogène	11,204
Oxygène	5,721

résultat qui s'accorde parfaitement avec l'analyse de l'huile de camphre de MM. *Martius* et *Ricker* (Rapport précédent, pag. 216), et avec laquelle elle ressemble en tous points ; de sorte qu'on serait tenté de croire que c'est la même huile.

L'huile volatile, qu'on désigne en Angleterre sous le nom de *laurel oil*, est une huile différente ; elle renferme, d'après M. *Brandes*,

Carbone	77,146
Hydrogène	9,974
Oxygène	12,830

Essence d'estragon. — M. *Laurent* (1) a examiné l'essence d'estragon, *etheroleum dracunculi*. Sa pesanteur spécifique à l'état liquide est 0,945, et à l'état de vapeur 6,157. Elle bout à + 205°. Sa composition se représente par la formule $C^{24}H^{32}O^{2}$. Si l'on y fait la somme des volumes de ces éléments et qu'on la divise par 4, on obtient 6,158 pour la densité de sa vapeur. Elle se combine avec l'acide sulfurique et produit un acide sulfodraconique, dont le sel barytique est composé de BaO + SO^{3}, $C^{24}H^{32}O^{2}$. Sous l'influence de l'acide nitrique, elle donne naissance à cinq nouveaux acides qui n'ont pas encore été décrits. Les expériences qui ont conduit à ces résultats seront probablement publiées incessamment. L'*etheroleum absinthii* mériterait d'être examiné sous le même point de vue.

Essence de sabine. — Le même chimiste a trouvé que l'essence de sabine possède la même composition que l'essence de térébenthine.

Oleum carvi. — M. *Vœlckel* (2) a examiné l'oleum carvi. Après avoir été séchée sur du chlorure calcique, elle a une pesanteur spécifique de 0,938, et bout à + 205°. En recueillant les produits de sa distillation en quatre portions séparées, on obtient des huiles qui ont la même odeur que l'huile primitive, mais dont la composition et le point d'ébullition sont différents. Le point d'ébullition des deux premières était 193° à 195°, celui de la troisième 215°, et celui de la quatrième 228°. Soumises à l'analyse, elles produisirent :

	1	2	3	4
Carbone. . . .	86,099	85,204	82,126	78,603
Hydrogène. . .	11,090	10,517	9,527	9,217
Oxygène . . .	2,811	4,279	8,047	12,180

(1) Comptes-rendus. Prem. sem., 1840, p. 531.

(2) Ann. der Chemie und Pharm., xxxv, 308.

En comparant ces résultats, on voit que les quantités d'oxygène croissent avec le point d'ébullition et que cette essence se compose par conséquent de plus d'une huile volatile. On pourrait émettre la supposition qu'elle est composée d'une essence non oxygénée et d'une essence oxygénée. On voit en outre que les nombres des atomes de carbone et d'hydrogène que ces huiles renferment ne sont pas proportionnels. On ne réussit pas mieux à séparer ces huiles en les distillant sur de la potasse caustique. Elles absorbent le gaz acide chlorhydrique; mais en les distillant ensuite avec de l'eau, l'huile passe sans renfermer d'acide chlorhydrique.

ESSENCE DE CUMIN. — MM. *Cahours* et *Gerhardt* (1) ont analysé l'essence de cumin. L'essence du commerce est composée de deux essences, dont l'une renferme de l'oxygène, et dont l'autre n'en renferme pas et bout à 165°. La première peut être représentée par $C^{20}H^{24}O^{2}$; elle est jaunâtre, presque incolore, et a une odeur pénétrante. Elle se décompose par la distillation, surtout si elle est lente; mais on peut l'éviter en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers l'appareil. Elle se modifie lentement sous l'influence de l'air; 1 équivalent d'hydrogène s'oxyde aux dépens de ce dernier; l'huile s'empare également d'un atome d'oxygène, et il en résulte un acide particulier, l'acide cuminique $C^{20}H^{22}O^{3} + H^{2}O$. Cet acide se produit immédiatement en versant de l'essence de cumin goutte à goutte dans de l'hydrate potassique; il se dégage de l'hydrogène, et l'acide cuminique se combine avec la potasse; on pourrait obtenir de cette manière une couple de livres de cet acide dans l'espace de deux heures. On l'obtient également sur-le-champ en agitant l'essence oxygénée avec une dissolution de bichromate potassique et de l'acide sulfurique.

L'acide cuminique pur est solide, incolore; il cristallise en prismes longs; sa saveur est acidule et brûlante; il se laisse distiller sans s'altérer; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et s'y dépose en cristaux volumineux. Lorsqu'on le distille sur quatre fois son poids de baryte, il produit une huile volatile incolore et aromatique qui bout à 144°. Elle se compose de $C^{18}H^{24}$, et résulte de l'acide hydraté $C^{20}H^{24}O^{4}$, dont il s'est séparé 2 atomes d'acide carbonique $C^{2}O^{4}$. Ce corps, qu'ils ont appelé *cumène*, ressemble assez au benzole quant à ses caractères extérieurs. Il produit avec l'acide sulfurique fumant un acide particulier, l'acide sulfocuminique, et avec l'acide nitrique fumant un corps qui présente une grande analogie avec la nitrobenzide.

La formation de l'acide cuminique, au moyen de l'essence de cumin, présente une grande analogie avec celle de l'acide benzoïque au moyen de l'essence d'amandes amères; aussi obtient-on comme avec cette der-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 309.

nière des combinaisons d'essence de cumin avec des corps halogènes. Ils ont analysé deux de ces combinaisons, celle avec le chlore $2C^{20} H^{24} O^3 + C^{20} H^{24} Cl^6$, et celle de brôme, qui a la même formule.

L'huile oxygénée de l'essence de cumin produit avec le potassium (1) une combinaison qui est composée de $KO + C^{20} H^{24} O$ et qui se convertit sous l'influence de l'eau avec dégagement de gaz en potasse et huile oxygénée primitive.

ESSENCE DE FENOUIL. — M. *Cahours* (2) a observé que l'éléoptène de l'essence de fenouil se compose de deux huiles, l'une est oxygénée et isomérique avec le stéaroptène de l'essence d'anis, l'autre a la même composition que l'essence de térébenthine. Elle se combine avec le gaz oxyde nitrique et produit un corps cristallisé qui se compose de $C^{15} H^{24} N^2 O^4$.

ESSENCE D'ANIS, SES MÉTAMORPHOSES. — M. *Cahours* (3) attribue au stéaroptène d'essence d'anis la formule $C^{22} H^{26} O^2$ et point $C^{10} H^{12} O$, qui est celle à laquelle conduit le calcul des analyses de MM. *Blanchet* et *Sell*. La densité de sa vapeur est 5,68, qui est le quart de la somme du poids de ses éléments à l'état de gaz. Il se combine avec le chlore et le brôme. La combinaison avec le chlore est liquide, sa formule est $C^{22} H^{20} Cl^6 O^2$. Celle avec le brôme est cristallisée et a la même formule.

En traitant le stéaroptène d'essence d'anis par de l'acide nitrique faible de 1,15, il se convertit en un acide particulier, l'*acide anisique*, qui est composé de $H^2 O + C^{16} H^{12} O^5$. Lorsqu'on emploie l'acide nitrique concentré, il se forme le même acide, mais il perd un équivalent d'hydrogène et d'oxygène et se combine avec de l'acide nitrique, pour former de l'acide nitro-anisique, qui se compose de $H^2 O, N^2 O^5 + C^{16} H^{10} O^4$ et dans lequel l'eau peut être remplacée par des bases. M. *Cahours*, en partisan de la théorie des substitutions, l'envisage comme étant composé de

$$C^{16} \frac{N^2 O^4}{H^{10}} + 5\,O$$

C'est-à-dire qu'un équivalent de $N^2 O^4$ y substitue un équivalent d'hydrogène et y joue le même rôle.

Il produit un corps cristallisé avec l'acide sulfurique hydraté, et se dissout dans un excès d'acide sulfurique anhydre. L'eau précipite l'huile de cette dissolution, mais en saturant la liqueur par du carbonate barytique on obtient un sel barytique soluble. Lorsqu'on traite l'essence d'anis par un mélange d'hydrate potassique et de chaux, on obtient un nouvel acide qui n'a pas encore été examiné.

ESSENCE DE CASCARILLE. — M. *Vœlckel* (4) a fait une recherche

(1) L'Institut, 1840, p. 407.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 313.
(3) Ibid., 313.
(4) Ibid., 397.

analytique sur l'essence de cascarille. Elle est jaune foncé, son odeur est agréable, son poids spécifique est 0,909; elle bout à + 180°, et le point d'ébullition monte continuellement. Quand on redistille avec de l'eau la première partie qui a passé à la distillation, on obtient un produit incolore, très-fluide, qui bout à + 173°, dont le poids spécifique est 0,862, et dont l'odeur est différente de celle de l'huile brute.

Les dernières portions deviennent de plus en plus épaisses et visqueuses et ont une odeur moins agréable que l'huile brute. L'analyse donna :

	1re portion.	2e portion.
Carbone. . .	86,926	82,021
Hydrogène . .	10,487	10,267
Oxygène. . .	2,587	7,712

M. *Vœlckel* conclut de ces résultats que l'essence de cascarille se compose d'une huile exempte d'oxygène et d'une huile qui renferme de l'oxygène qu'on ne peut séparer qu'imparfaitement par la distillation.

HUILE VOLATILE D'ÉLÉMI ET D'OLIBANUM. — M. *Stenhouse* (1) a examiné l'huile volatile de la résine élémi. Quand on soumet cette résine à la distillation avec de l'eau elle produit 3 1/2 p. c. d'une huile incolore, douée de l'odeur de la résine et d'une saveur mordicante; son poids spécifique est 0,852 à 24°, elle bout à 166°. Elle est peu soluble dans l'esprit de vin, mais elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool anhydre et l'éther. Sa composition est exactement la même que celle de l'essence de térébenthine, elle se comporte aussi comme elle avec les réactifs, à l'exception de l'acide chlorhydrique avec lequel elle produit une combinaison liquide.

La résine olibanum donne, par la distillation avec l'eau, 4 p. c. d'une huile incolore, qui a une odeur analogue mais plus agréable que l'essence de térébenthine, qui bout à 162°, et dont le poids spécifique est 0,866 à 24°. L'analyse a produit :

	Trouvé.				
	1	2	3	Atomes.	Calculé.
Carbone. .	85,07	84,66	85,23	32	85,61
Hydrogène .	11,26	11,25	11,29	56	11,18
Oxygène. .	3,64	4,09	3,48	1	3,21

Il est évident qu'on ne peut attacher une grande confiance à cette formule tant qu'elle ne repose que sur l'analyse.

OLEUM RUTÆ. — M. *Will* (2) a examiné l'huile volatile de *ruta graveolens*, obtenue par la distillation avec l'eau. Elle est jaune verdâtre, son odeur est forte et pas désagréable, sa saveur est amère, mordicante

(1) Ann. der Ch. und Pharm., xxxv, 304.
(2) Ibid., 235.

et aromatique ; elle n'est pas très-fluide et a un poids spécifique de 0,837 à + 18°. Elle est composée de

Carbone. . .	77,57
Hydrogène . .	12,87
Oxygène. . .	9,56

Quand on la distille seule, elle commence à bouillir à 218° et le point d'ébullition monte jusqu'à 245°. La portion qui reste dans la cornue est moins fluide et colorée en brun. Le produit de la distillation est incolore, son poids spécifique est 0,831 à 0,838. Quand on le soumet à la distillation, il laisse un résidu qui est moins coloré. Son point d'ébullition est situé entre 218° et 245°. La densité de sa vapeur est 7,892. Elle absorbe l'acide chlorhydrique gazeux et devient brune; mais quand on ajoute de l'eau, elle l'abandonne de nouveau et redevient incolore. L'acide sulfurique dissout cette huile avec une belle couleur rouge-brun, mais l'eau la précipite de sa dissolution et ne pas donne ensuite de sel barytique soluble. Elle absorbe le gaz chlore en dégageant de l'acide chlorhydrique, et produit un composé incolore et épais. L'analyse de cette huile produisit :

	1	2	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	76,60	76,75	28	76,72
Hydrogène. . .	12,59	12,65	56	12,52
Oxygène. . . .	10,81	10,60	3	10,76

Le poids spécifique déduit de ces nombres atomiques, en prenant le quart des poids spécifiques des éléments, est 7,69.

Malgré l'accord qui règne dans ces résultats, on a lieu de croire que cette huile est formée du mélange de deux autres huiles, à cause de la variabilité de son point d'ébullition et de son poids spécifique.

Camphre. — M. *Laurent* (1) a observé que le camphre se combine avec le brome et forme un corps cristallisé qui renferme 1 at. de camphre et 1 double atome de brome. Il tombe en déliquescence à l'air, en dégageant du brome. La distillation et l'ammoniaque caustique en extraient le brome en laissant le camphre comme résidu. Le chlore, d'après M. *Deville* (2), produit aussi une combinaison avec le camphre, mais elle est liquide ; le chlore s'en sépare avec la même facilité. Quand on expose cette combinaison à l'action des rayons solaires, elle produit une explosion, mais la plus grande partie du camphre reste inaltérée.

Camphora de Barros. — M. *Pelouze* (3) a examiné l'espèce de camphre qu'on rencontre dans le commerce de drogueries sous le nom de

(1) Journ. für pr. Chemie, xx, 498.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., lxxv. 58.
(3) Journ. de Pharm., xxvi, 645.

camphora de Barros ou de Borneo, et qui provient du dryobalanops camphora.

Cet arbre produit deux espèces d'huiles volatiles, dont l'une est solide et l'autre liquide. L'huile solide est renfermée dans des cavités dans l'intérieur de l'arbre, et l'huile liquide s'obtient en faisant des incisions dans de jeunes arbres.

L'huile solide est le camphora de Barros proprement dit. Il se présente en masses cristallines dont les cristaux sont incolores, transparents et cassants; leur odeur rappelle à la fois le camphre et le poivre. Les cristaux sont des prismes réguliers à six pans appartenant au système rhomboédrique. Ils sont plus légers que l'eau; ils fondent à 198° et entrent en ébullition à 212°, où l'huile distille sans altération. Ils sont peu solubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool et l'éther. La formule qui exprime leur composition est $C^{10} H^{18} O$: ils renferment par conséquent 1 équivalent d'hydrogène de plus que le camphre ordinaire. Une preuve décisive que la composition est telle que nous venons de l'indiquer, est que lorsqu'on traite ces cristaux par de l'acide nitrique d'une force moyenne, il y a dégagement de gaz oxyde nitrique, et formation de la combinaison d'acide nitrique et de camphre ordinaire qui surnage à la surface de la liqueur comme une huile. L'eau en extrait l'acide nitrique et laisse comme résidu du camphre ordinaire, qui a les mêmes propriétés et la même composition que le camphre de laurus camphora. Quand on distille le camphora de Barros sur de l'acide phosphorique anhydre, ce dernier s'empare d'un atome d'eau, et il passe une huile composée de $C^{10} H^{16}$.

L'huile liquide de dryobalanops a une odeur de térébenthine particulière; elle est plus légère que l'eau, bout à 165°, se combine avec l'acide chlorhydrique, et est composée de $C^{10} H^{16}$, comme l'huile dont il vient d'être question, et comme l'essence de térébenthine. Quand on la conserve dans des flacons mal bouchés, elle absorbe l'oxygène de l'air et se convertit peu à peu en camphre ordinaire sans qu'il se dégage de l'acide carbonique. Cette huile est donc sans contredit le radical du camphre, le camphéryle, et le camphre est composé de 1 at. de ce radical et de 1 at. d'oxygène.

Essence d'amandes amères, produits de ses métamorphoses. — M. *Zinin* (1) a décrit quelques produits de métamorphose de l'essence d'amandes amères. On sait que l'essence d'amandes amères, exempte d'acide cyanhydrique qu'on met en contact avec de l'hydrate potassique, barytique ou calcique, finit à la longue par changer entièrement de nature sans changer de composition, et se convertit en benzoïne. M. *Zinin* a montré que cette métamorphose s'opère plus rapide-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 186.

ment lorsqu'on verse de l'essence d'amandes amères dans une dissolution de cyanure potassique, et au bout de quelques minutes lorsqu'on dissout l'essence d'amandes amères qui renferme de l'acide cyanhydrique dans une dissolution alcoolique d'hydrate potassique ; dans ce dernier cas, la dissolution se prend en une masse formée de cristaux de benzoïne. Ils sont colorés en jaune par la résine que la potasse produit simultanément, mais on les purifie très-facilement par quelques cristallisations dans l'alcool. Une dissolution alcoolique de cyanure potassique convertit aussi très-rapidement l'essence d'amandes amères exempte d'acide cyanhydrique en benzoïne.

L'essence d'amandes amères, qui renferme beaucoup d'acide cyanhydrique, donne un autre produit dont nous parlerons plus loin ; on peut cependant l'employer dans l'opération que nous venons de décrire, après lui en avoir enlevé une partie.

Pour obtenir la benzoïne à l'état de pureté parfaite, il faut d'abord la dissoudre dans l'eau bouillante, et ensuite faire cristalliser les cristaux qui se déposent plusieurs fois de suite dans l'alcool.

On sait que M. *Laurent* trouva que le chlore enlève 2 at. d'hydrogène à la benzoïne, et la convertit de $C^{14}H^{12}O^{2}$ en $C^{14}H^{10}O^{2}$. On a donné le nom de benzile à ce corps, parce que M. *Laurent* l'envisageait comme une combinaison du radical de l'acide benzoïque avec 2 at. d'oxygène, que M. *Liebig* a appelé benzoyle, et que le nom de benzoyle est resté au radical de l'acide benzoïque. M. *Zinin* a montré qu'on obtient le benzile à l'état de pureté en traitant la benzoïne pure à une douce chaleur par de l'acide nitrique concentré et incolore. Il se dégage de l'oxyde nitrique, et il surnage une huile jaunâtre à la surface, qui devient parfaitement transparente, et qui dès lors n'éprouve plus d'altération de la part de l'acide. Cette huile est du benzile pur, qu'on obtient par sa dissolution dans l'éther, en prismes à six pans d'un pouce de long sur quelques lignes d'épaisseur, incolores et transparents.

Quand on mêle de l'essence d'amandes amères (avec ou sans acide cyanhydrique) avec $\frac{1}{4}$ de son poids d'acide cyanhydrique presque anhydre, qu'on ajoute une dissolution d'hydrate potassique dans 6 à 8 parties d'alcool, et qu'on échauffe légèrement, il se précipite après quelques instants un corps blanc cailleboté, qu'on sépare de l'eau-mère et qu'on fait bouillir dans de l'eau. Ce corps après avoir été séché est une masse blanche cohérente qui tache, et qui a quelquefois une légère teinte de vert. Elle est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur vert émeraude qui passe plus tard au rouge, mais l'eau la sépare sans altération. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse caustique, et l'acide nitrique la détruit.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	78,40	25	78,22
Hydrogène. . .	5,09	18	4,99
Oxygène. . .	8,75	2	8,92
Nitrogène . .	7,76	2	7,87

Elle résulte de la réaction de 2 at. d'acide cyanhydrique sur 3 at. d'essence d'amandes amères qui en produisent deux atomes. Elle est évidemment une combinaison du cyanure d'un radical organique avec son oxyde.

La benzoïne ne produit rien de semblable avec l'acide cyanhydrique. On n'a pas donné de nom à ce composé.

Lorsqu'au contraire on mélange une dissolution de benzile dans l'alcool bouillant avec un poids égal d'acide cyanhydrique presque anhydre, il se dépose par le refroidissement une combinaison de ces deux corps en grandes taches blanches douées de l'éclat du verre, et qui résultent de la combinaison du rhomboèdre avec un prisme. A une certaine température plus élevée, ils se décomposent en acide cyanhydrique qui s'échappe, et en benzile qui reste. On peut les faire bouillir dans l'eau sans qu'ils éprouvent d'altération. Ils se composent de $C^{14}H^{12}O^{2}+C^{2}N^{2}$ ou bien de $C^{14}H^{10}O^{2}+H^{2}Cy^{2}$. M. *Zinin* a donné à cette combinaison le nom de *cyanobenzile.*

Quand on mêle une dissolution alcoolique de benzile avec de l'ammoniaque, et qu'on expose le mélange pendant douze heures dans un endroit chaud, il se dépose de longues aiguilles ou lames minces irisantes et cristallines. Elles sont presque insolubles dans l'eau, même lorsqu'on y ajoute de l'hydrate potassique ou de l'ammoniaque. Elles se dissolvent dans l'alcool auquel on a ajouté préalablement de l'ammoniaque, de la potasse ou de l'acide chlorhydrique, et y cristallisent de nouveau sans altération. Des dissolutions alcooliques de nitrate argentique ou d'acétate plombique n'altèrent point leur composition.

Elles sont composées de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	85,49	42	85,51
Hydrogène. .	5,12	30	4,95
Nitrogène. . .	4,83	2	4,69
Oxygène. . .	4,56	2	4,85

La dissolution alcoolique dans laquelle se dépose ce composé, qui n'a pas reçu de nom, renferme du benzoate éthylique, et produit par l'évaporation des cristaux d'un corps très-soluble qui n'a pas encore été examiné.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de benzile, il se précipite du soufre, et on obtient en-

suite avec l'eau une huile jaune visqueuse qui a une odeur d'oignon, et qui n'a pas non plus été examinée.

M. *Laurent* (1) a étudié les métamorphoses qu'éprouve l'essence d'amandes amères sous l'influence de l'ammoniaque et du sulfure ammonique. Il a obtenu de cette manière une foule de combinaisons nouvelles que je vais énumérer brièvement, parce que j'aurai probablement plus tard l'occasion de rendre compte de son travail complet et détaillé.

Hydrure de sulfobenzoyle, $C^{14}H^{10}S+H^2S$. On obtient ce corps en dissolvant l'essence d'amandes amères dans 10 parties d'alcool chaud et ajoutant du sulfure ammonique. Il se précipite sous forme d'un magma blanc, qui se réduit en une masse blanche analogue à l'amidon, après avoir été lavé dans l'alcool.

Hydrure de sulfobenzoyle. Ce corps cristallise pendant l'évaporation de la dissolution alcoolique qui a été traitée par le sulfure ammonique et filtrée. M. *Laurent* représente sa composition par la formule $C^{126}H^{108}N^4S^{12}$.

Le *sulfhydrate d'azobenzoyle*, $C^{14}H^{10}N^2 + H^2S$, s'obtient en abandonnant pendant plusieurs mois à lui-même un mélange de volumes égaux d'essence d'amandes amères, de sulfure ammonique et d'ammoniaque caustique. Tout le liquide se prend en masse cristalline. Cette combinaison se dissout dans l'éther bouillant et cristallise par le refroidissement.

On obtient l'*azobenzoydine* simultanément avec plusieurs autres produits, en traitant convenablement l'essence d'amandes amères, qui renferme de l'acide cyanhydrique, par de l'ammoniaque caustique. Elle est peu soluble dans l'alcool et cristallise dans sa dissolution dans l'éther bouillant. D'après M. *Laurent* elle se compose de $C^{28}H^{22}N^5$?

On obtient l'*azobenzoylide* de la même manière que la précédente, avec laquelle elle est isomérique, en employant de l'essence d'amandes amères exempte d'acide cyanhydrique. Quand on traite la masse cristallisée par l'éther, on en extrait un corps oléagineux, et l'azobenzoylide reste dans le résidu.

Enfin l'*hydrure de benzoyline* (qui est isomérique avec la benzoïne $C^{14}H^{12}O^2$) et l'*hydrure d'azobenzoyline* n'ont pas été encore suffisamment étudiées pour qu'il y ait de l'intérêt à en donner plus de détails.

HUILE DE MOUTARDE. — MM. *Lœvig* et *Weidmann* (2) ont continué leurs investigations sur la composition de l'huile de moutarde, dont il a été question dans le Rapport précédent, page 214. Ils ont examiné le précipité qui se forme quand on mêle une dissolution de nitrate argentique neutre et concentrée avec la combinaison connue d'huile de

(1) L'Institut, 1840, p. 362.
(2) Journ. für pr. Chem., XIX, 218.



moutarde et d'ammoniaque également concentrée (Rapp. 1836, p. 244, Ed. S.). Ce corps est soluble dans l'eau chaude et se dépose par le refroidissement sans altération. Il se décompose par l'ébullition, et précipite du sulfure argentique. Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui le tient en suspension, on obtient une liqueur acide et un précipité de sulfure argentique. En saturant ce liquide par un alcali, évaporant à siccité et dissolvant la combinaison d'huile de moutarde et d'ammoniaque au moyen de l'éther, il reste un sel d'acide nitrique, qui a produit par la combustion avec l'oxyde cuivrique :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	16,57	8	17,25
Hydrogène . . .	2,67	16	2,82
Nitrogène. . . .	15,19	6	15,55
Soufre.	11,62	2	11,52
Oxygène. . . .	17,57	6	16,91
Argent.	36,58	1	36,35

Ceci correspond à :

1 at. de nitrate argentique $= 2N + 6O + Ag$
1 at. d'huile de moutarde $= 8C + 10H + 2N + 2S$
1 at. d'ammoniaque $= 6H + 2N$

$$= 8C + 16H + 6N + 2S + 6O + Ag$$

qui s'accorde parfaitement avec l'analyse par l'hydrogène sulfuré.

Cette combinaison fournit en même temps la composition de la combinaison d'huile de moutarde avec l'ammoniaque, qui est $C^8H^{10}N^2S^2 + N^2H^6$. Je ferai remarquer à cette occasion que la combinaison de l'huile de moutarde ammoniacale avec l'oxyde argentique est probablement une base copulée dans laquelle l'oxyde argentique est la base, et l'huile de moutarde ammoniacale la copule, analogue aux bases de MM. *Gros et Reiset* (pag. 57), et peut-être aussi à la combinaison de salicylimide et d'oxyde cuivrique (pag. 111). Il y aurait par conséquent de l'intérêt à échanger l'acide nitrique contre du chlore, de l'acide sulfurique, etc., etc., par double décomposition, ainsi que d'isoler la base elle-même. Les expériences de M. *Aschoff* (Rapport 1836) donnent lieu à croire que l'huile de moutarde ammoniacale produit des bases analogues avec les oxydes du mercure.

Quand on traite l'huile de moutarde par l'acide nitrique d'une force moyenne, il y a une réaction assez vive ; il faut refroidir le vase ; il se dégage de l'oxyde nitrique ; l'huile devient verte, s'épaissit, et finit par se convertir en une résine boursouflée, jaune de soufre, qui se décompose elle-même sous l'influence prolongée de l'acide. Quand on retire la résine de la liqueur acide et jaune, et qu'on la lave bien pour la priver d'oxyde, elle présente les propriétés suivantes : elle fond à la tempéra-

ture du bain-marie et se réduit en un liquide jaune, qui se durcit peu à peu et qui devient cassant après le refroidissement; elle se décompose quand on élève davantage la température; elle est insoluble dans l'eau et l'alcool et très-peu soluble dans l'éther. Elle est composée de

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	36,65	24	37,07
Hydrogène. . .	3,12	24	3,02
Nitrogène. . . .	23,56	12	22,45
Soufre.	16,04	4	16,25
Oxygène. . . .	20,63	11	21,21

MM. *Lœvig* et *Weidmann*, en partant de ces résultats, ont calculé une formule avec des fractions d'atomes, qui est le tiers des nombres indiqués ici; ils ont en outre envisagé cette combinaison comme un seul corps, qu'ils ont appelé *résine de nitrosinapyle*, quoiqu'ils aient trouvé qu'elle se compose de deux corps distincts, dont l'un est soluble dans la potasse caustique, et peut être précipité de cette dissolution par les acides en flocons jaunes; et dont l'autre y est insoluble, ou ne se dissout qu'après une ébullition prolongée dans une lessive concentrée de potasse.

Si l'on évapore au bain-marie la liqueur jaune et acide après que la plus grande partie de cette résine est décomposée de manière à séparer l'acide nitrique, et qu'on laisse refroidir la liqueur sirupeuse, il se dépose des cristaux d'acide oxalique. On décante la liqueur et l'on continue à évaporer pour chasser entièrement l'acide nitrique; puis on étend d'eau et on ajoute du carbonate barytique pour précipiter l'acide sulfurique et l'acide oxalique; après cela on ajoute avec soin de l'acide sulfurique de manière à précipiter la baryte, et l'on évapore la liqueur filtrée au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle ait la consistance de l'huile. Elle se fige par le refroidissement en une masse analogue à la cire qu'ils ont appelée *acide nitrosinapique*.

Acide nitrosinapique. — Cet acide est insoluble dans l'éther et dans l'alcool; il a une forte réaction d'acide. Le sel barytique s'obtient par l'évaporation sous forme d'une masse amorphe rouge-jaunâtre, brillante et cassante, soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther et l'alcool. Quand on la chauffe en un point jusqu'à la carboniser, elle prend feu, et brûle peu à peu en entier comme une traînée de poudre, ce qui est une preuve de la présence de l'acide nitrique. Le sel plombique est très-peu soluble dans l'eau froide et se précipite sous forme de flocons jaunes solubles dans l'eau bouillante. Ils ont analysé le sel barytique et le sel plombique par combustion avec l'oxyde cuivrique et leur attribuent la formule $\dot{R}O + C^6 H^6 N^4 S^{\frac{1}{3}} O^{5\frac{2}{3}}$.

Il paraît qu'ils n'ont point fait attention à ce qu'une fraction d'atome dénote nécessairement une fausse opinion; ils semblent en outre s'ima-

giner que $\frac{1}{3}$ d'atome de soufre substitue le tiers d'atome d'oxygène qui manque au sixième atome d'oxygène.

En supposant que l'analyse de ces sels soit à peu près exacte, il paraîtrait qu'il se forme simultanément deux acides, dont l'un renferme le corps organique combiné avec l'acide sulfurique, et dont l'autre renferme ce même corps combiné avec l'acide nitrique.

M. *J.-E. Simon* (1) a répété les expériences de M. *Bussy* sur la formation de l'huile de moutarde (Rapp. de 1840, p. 214), et a confirmé ses données sur le myrolate potassique, et sur l'espèce particulière d'albumine, la myrosyne. Les expériences de M. *Simon* diffèrent seulement en ce qu'il n'a pas obtenu le myrolate potassique sous forme de cristaux. En traitant la dissolution qui renferme ce sel par de l'alcool, on obtient une masse amorphe; et si l'on ajoute l'alcool par petites portions, on obtient de petites écailles cristallines, qui sont du sulfate potassique.

M. *Simon* a observé en outre que lorsqu'on mêle 1 partie d'huile de moutarde avec 10 à 12 parties d'oxyde plombique récemment précipité par la potasse caustique, et qu'on les expose dans un vase fermé à une douce chaleur, le plomb se sulfure peu à peu et la liqueur répand une odeur d'oignons; on évapore alors presque à siccité à une douce chaleur pour chasser tout le soufre, on reprend ensuite par l'eau, on filtre, et l'on obtient après l'évaporation une combinaison cristallisée exempte de soufre, qu'il a appelée *sinapoline*. Elle fond à + 90°, se sublime à une température supérieure et se décompose au-dessus de + 170°. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides sulfurique et nitrique la détruisent. On pourrait s'imaginer qu'elle se forme en échangeant son soufre contre l'oxygène de l'oxyde plombique, auquel cas sa composition serait $C^8 H^{10} N^2 + 2 O$, s'il ne se forme pas d'autres produits en même temps.

En distillant l'huile de moutarde ammoniacale avec de l'acide sulfurique étendu, M. *Simon* a obtenu un acide qui produit les réactions de l'acide sulfocyanhydrique sur les sels ferriques. En traitant la combinaison ammoniacale par de l'oxyde plombique ou de l'oxyde mercurique, on en sépare le soufre, et la liqueur évaporée à siccité produit un résidu que l'éther sépare en deux corps distincts qui sont tous deux des bases salifiables, solubles dans l'eau et l'alcool. Celle qui est insoluble dans l'éther peut s'obtenir à l'état solide, par l'évaporation de la dissolution dans l'eau; mais l'autre conserve une consistance butyreuse. Ces bases méritent d'être étudiées à fond.

Oleum cochleariæ. — M. *Simon* a montré en outre que l'essence de cochléaria présente les mêmes réactions que l'huile de moutarde; il

(1) Pogg. Ann., L., 377.

y a cependant cette différence que la première bout à 159°, tandis que la seconde bout à 143°.

La cochléaria sèche ne produit pas d'huile, mais on en obtient en la mêlant avec de la farine de moutarde blanche et de l'eau et distillant le mélange. La myrosyne de la cochléaria qui a été détruite par la dessiccation est remplacée par la myrosyne de la moutarde.

MM. *Boutron* et *Frémy* (1) ont remarqué que lorsqu'on fait passer un courant de chlore avec beaucoup de précaution dans l'huile de moutarde, il se précipite des cristaux soyeux d'un corps sublimable, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau et l'éther. L'hydrate potassique les convertit en une masse résineuse insoluble dans l'alcali. Ils s'altèrent au contact de l'air et se colorent. Un excès de chlore rend l'huile de moutarde visqueuse et détruit les cristaux.

Lorsqu'on chauffe l'huile de moutarde avec de la poudre grossière d'hydrate potassique, il y a un fort dégagement de gaz hydrogène, et la potasse se combine avec un acide qu'on peut séparer par un acide plus fort dans la dissolution de ce sel dans l'eau. Cet acide surnage à la surface de la dissolution sous forme d'huile, il est soluble dans l'alcool.

Ils ont aussi remarqué que lorsqu'on fait bouillir le raifort avec de l'alcool, et qu'on évapore l'extrait, on obtient un résidu qui produit de l'essence de raifort quand on le distille avec de l'eau et de la farine de moutarde blanche.

Lait de l'arbre de la vache. — Dans le rapport de 1824, p. 219, j'ai rendu compte d'une recherche de MM. *Boussingault* et *Mariano de Rivero* sur le lait de l'arbre de la vache. M. *Marchand* (2) a eu l'occasion d'examiner une petite quantité de ce liquide qui a été transporté en Europe. Les expériences antérieures semblaient admettre que ce suc laiteux était une émulsion d'une matière cireuse avec un corps nitrogéné analogue à la fibrine, et que le liquide tenait en dissolution une petite quantité de sucre et un sel magnésique d'un acide végétal qui n'était pas de l'acide acétique. Les expériences de M. *Marchand* diffèrent essentiellement de ces données. Le lait avait fermenté et la partie émulsive s'était séparée en grumeaux blancs. Ces grumeaux étaient bruns après avoir été lavés et séchés; en les traitant par l'alcool, ils devinrent brun-rouge et l'alcool peu coloré.

1. La dissolution alcoolique laissa après l'évaporation un résidu transparent d'une saveur douce et nauséabonde, et dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique. L'eau enleva la matière odorante à l'aide de l'ébullition; et en distillant la décoction avec de l'acide sulfurique, on

(1) Journ. de Pharm., xxvi, 112.
(2) Journ. für pr. Chemie, xxi, 43.

obtint un produit acide qui renfermait un acide volatil doué des mêmes propriétés que l'acide butyrique. La partie insoluble était une résine tuméfiée qui fond à 100° et qui supporte une chaleur de 150° sans se décomposer. Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	79,84	11	79,84	10	79,27
Hydrogène. . .	10,82	18	10,66	16	10,35
Oxygène. . . .	9,44	1	9,50	1	10,38

M. *Marchand* regarde la seconde formule comme la plus probable, quoique la première s'accorde mieux avec l'analyse ; mais il n'est pas très-sûr que cette résine ait été parfaitement exempte des suivantes. La formule $C^{10} H^{16} O$ est celle de la résine alpha du baume de copahu.

2. En faisant bouillir dans de l'alcool hydraté la partie insoluble dans l'alcool anhydre et froid, on en retira une autre résine qui se déposa par l'évaporation en croûtes cristallines analogues à celles de la résine de l'euphorbe. Elle fond à + 108° et est composée de :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	83,52	83,74	20	83,62
Hydrogène. . .	10,96	10,93	32	10,91
Oxygène. . . .	5,52	5,33	1	5,47

$= C^{20} H^{32} O$. Elle renferme par conséquent un radical double de celui de la précédente, sur 1 at. d'oxygène.

3. En faisant bouillir dans de l'alcool anhydre le résidu insoluble dans l'alcool hydraté bouillant, on obtint une dissolution qui déposa des grains blancs et cristallins après l'avoir réduite par la distillation à $\frac{1}{16}$ de son volume. C'était encore une résine, fondant à 110°, électrique par le frottement et inaltérable dans l'hydrate potassique bouillant.
Elle est composée de :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	86,27	86,19	30	86,21
Hydrogène. . .	11,60	11,61	32	11,54
Oxygène. . . .	2,13	2,30	1	2,25

$= C^{30} H^{32} O$.

4. Enfin on fit bouillir le résidu de l'opération précédente dans de l'eau renfermant un peu d'acide libre, qui en retira du phosphate calcique, du phosphate magnésique et de l'acide butyrique. La partie insoluble se ramollit, mais ne fond pas à 100°. Par la dessiccation elle devient plus foncée et élastique comme le caoutchouc; elle gonfle dans l'éther; comme ce dernier elle est inattaquable par les acides et ressemble parfaitement au caoutchouc. Elle ne produit trace d'ammoniaque ni par l'ébullition avec une lessive caustique, ni par la fusion avec de l'hydrate potassique. Elle fond et se tuméfie en répandant l'odeur du caoutchouc; mais elle n'en possède point la composition, car elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	81,10	40	81,11
Hydrogène . .	11,02	66	10,92
Oxygène. . .	7,88	3	7,97

$= C^{40} H^{66} O^{3}$.

Il résulte de ces expériences que ce lait ne renferme ni cire ni matière analogue à la fibrine, et il reste à démontrer si MM. *Boussingault* et *Rivero* et M. *Marchand* ont examiné le suc laiteux de la même plante. On peut difficilement supposer que M. *Boussingault* ait considéré comme une matière nitrogénée une substance qui ne produit pas d'ammoniaque par la distillation sèche.

Résines. Opinion générale sur leur composition. — M. *Johnston* (1) a essayé de représenter toutes les résines par deux formules générales qui renferment 40 atomes de carbone, mais dont l'une des classes renferme 60 à 68 at. d'hydrogène sur 1 à 20 atomes d'oxygène, et dont l'autre renferme 40 à 54 at. d'hydrogène sur 7 à 14 atomes d'oxygène. Je renvoie le lecteur à l'ouvrage original, où il trouvera plus de détails. Je ne crois pas que l'époque soit déjà venue où l'on puisse faire un semblable groupement; nos connaissances sont encore beaucoup trop incertaines sur la composition de la plus grande partie des résines, et surtout sur leur poids atomique et sur leur capacité de saturation qui en dépend d'une manière immédiate, pour pouvoir décider si une foule de résines, qui ont été étudiées comme n'en formant qu'une seule, ne sont pas réellement composées du mélange de résines différentes. Le nombre élevé des atomes d'oxygène que ces formules admettent semble indiquer d'une manière presque certaine que dans plusieurs cas on a réuni plusieurs poids atomiques pour obtenir 40 at. de carbone; or, dès que ce nombre ne serait plus une quantité constante, tout le groupement n'aurait qu'une bien faible valeur théorique.

Résine de pinus maritima. — M. *Laurent* (2) a publié ses expériences sur la résine du *pinus maritima*, qui est peu soluble dans l'alcool, et dont j'avais décrit quelques résultats préliminaires dans le Rapport précédent, page 220. Je ne rendrai compte ici que des changements qui sont survenus aux premiers résultats. Il a réduit le poids atomique de l'acide pimarique à la moitié du poids atomique admis précédemment, $C^{20} H^{30} O^{2}$. Quand on dissout cet acide dans de l'acide sulfurique concentré froid, et qu'après 24 heures on verse la dissolution rouge-brun dans l'eau, on obtient un précipité floconneux grisâtre, qui devient blanc par les lavages, qui ne cristallise pas de sa dissolution

(1) L. and E. Phil. Mag., XVII, 283; et dans un tableau imprimé, renfermant l'exposition des formules rationnelles, qu'il m'a envoyé.

(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXII, 383.



alcoolique, et qui ne produit point d'acide pyromarique par la distillation. Il ne donne aucuns détails sur la manière dont il se comporte avec les alcalis. Il se compose de $C^{40}H^{62}O^{5}$, et peut être représenté par $2C^{20}H^{30}O^{2}+H^{2}O$. M. *Laurent* croit cependant que ce corps ne renferme pas d'acide pimarique.

La composition de l'acide azomarique a été mieux étudiée ; cet acide se trouve être une combinaison d'un oxyde organique avec de l'acide nitrique. L'analyse a produit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	57,2	20	57,8
Hydrogène . . .	5,4	22	5.2
Nitrogène. . . .	7,2	2	6,7
Oxygène. . . .	30,2	8	30,3

Des essais avec l'oxyde plombique ont montré que cet acide renferme 2 atomes d'eau, d'où il résulterait la formule $C^{20}H^{18}O,N^{2}O^{5}+2H^{2}O$. M. *Laurent* préfère cependant la formule moins vraisemblable $C^{10}H^{9}O^{3}N+H^{2}O$.

Principes colorants. — Principe colorant du fruit mur du cactus opuntia.— M. *Wittstein* (1) a examiné le principe colorant du fruit mûr du *cactus opuntia* dans le but de le comparer avec le principe colorant du *coccus cacti*, plante parasite qui se trouve sur la précédente. Ce sont tous deux de belles couleurs rouges, qui se comportent à peu près de la même manière avec les réactifs ; mais la couleur du coccus est stable, tandis que celle du fruit ne dure pas et pâlit rapidement. Il est insoluble dans l'alcool anhydre et l'éther ; mais il se dissout dans l'alcool à 80 p. 100 et dans l'eau. Il a observé que le rouge du coccus n'est précipité ni par le chlorure stanneux ni par le chlorure stannique, et que le réactif qu'il faut employer est le chlorure stannoso-stannique.

Principe colorant jaune des fleurs de spiræa ulmaria, acide ulmarique. — MM. *Lœwig* et *Weidmann* (2) ont extrait de la *spiræa ulmaria* un principe colorant jaune et cristallisable qu'ils ont appelé *spiræine*. Comme cette substance possède les propriétés d'un acide, il aurait mieux valu l'appeler *acide ulmarique*.

On le retire en traitant les fleurs par l'éther, distillant l'éther de l'extrait, reprenant le résidu par l'eau qui dissous quelques matières solubles, et dissolvant le résidu non dissout dans l'alcool bouillant, dont il se sépare de la graisse, de la cire et du chlorophylle par le refroidissement. Après l'évaporation de l'alcool, on obtient une poudre cristalline jaune que l'on dissout encore une couple de fois dans l'alcool. Quand elle est à l'état de pureté, elle présente des cristaux aciculaires

(1) Buchner's Rep. Z. R., xii, 1.
(2) Journ. für pr. Ch., xix, 236.

microscopiques, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions rougissent distinctement le tournesol. Ces cristaux chassent l'acide carbonique du carbonate potassique, et se dissolvent avec une couleur jaune. Ils produisent des composés jaunes insolubles avec la baryte et l'oxyde plombique, et produisent en général des combinaisons jaunes et insolubles avec les terres et les oxydes métalliques. Les sels à base d'alcali absorbent l'oxygène de l'air et se modifient. Ces cristaux se dissolvent sans s'altérer dans l'acide nitrique froid, et en sont précipités par l'eau; ils s'y décomposent par le concours de la chaleur et se convertissent en un nouvel acide. L'acide sulfurique les dissout à froid sans les altérer, et les abandonne de nouveau quand on y rajoute de l'eau. L'acide chlorhydrique en dissout très-peu à l'aide de l'ébullition. Quand on les traite par le brome, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se produit un mélange rouge de plusieurs combinaisons. Avec l'acide sulfurique et l'hyperoxyde manganique, il ne se forme que de l'acide carbonique et de l'acide formique.

Ils se composent de :

	Acide.			Sel plombique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	59,62	15	58,94	24,66	15	24,25
Hydrogène	5,32	16	5,13	1,95	16	2,11
Oxygène	35,06	7	35,93	15,32	7	14,77
Oxyde plombique.				58,07	2	58,89

La formule de l'acide ulmarique est donc $C^{15}H^{16}O^{7}$, et il sature 2 atomes de base. L'acide libre ne renferme pas une certaine quantité d'eau, comme on aurait raison de le croire.

Indigo; ses métamorphoses. — Dans le Rapport précédent, p. 238, j'ai reproduit l'analyse de l'indigo de M. *Erdmann*, qui diffère essentiellement de celle de M. *Dumas*. M. *Marchand* (1) a fait quatre analyses de bleu d'indigo purifié avec le plus grand soin, et est arrivé au même résultat que M. *Erdmann*. Il est inutile de retracer les résultats numériques, car ils s'approchent de ceux de M. *Erdmann*, autant que des nombres de ce genre peuvent le faire. La formule de M. *Dumas* ne serait donc pas exacte, car elle renferme 2 atomes de carbone de moins.

Métamorphoses de l'indigo par la potasse caustique. — M. *Fritzsche* (2) a décrit un produit de la métamorphose que la potasse caustique fait éprouver à l'indigo. Quand on dissout de l'indigo pulvérisé dans une lessive de potasse concentrée, il se forme un sel potassi-

(1) Journ. für pr. Chemie, xx, 261.
(2) Ibid., 453.

que brun qui renferme un acide qui n'a pas encore été étudié. En soumettant la masse à la distillation, elle se boursoufle ; et en continuant tant qu'il passe quelque chose, on obtient une eau ammoniacale et un corps brun oléagineux qui, à une seconde distillation, passe incolore en laissant pour résidu une résine brune. Ce corps oléagineux est une base salifiable dont on obtient 16 à 20 p. 100 de la quantité d'indigo employé. M. *Fritzsche* l'a appelé *aniline*, nom qui devrait lui rester, quoique M. *Erdmann* ait montré que c'est le même corps à propriétés basiques que M. *Unverdorben* a retiré de l'indigo par la distillation sèche et a appelé cristallin.

L'aniline est un liquide incolore qui a une odeur aromatique forte et nauséabonde, et un grand pouvoir réfringent. Son poids spécifique est 1,028 ; il bout à 228°. Il absorbe l'oxygène de l'air et brunit par la formation de la même résine qui constitue le résidu de l'aniline brute. Il est insoluble dans l'eau ; mais il absorbe une petite quantité d'eau qu'il abandonne à une température plus élevée. Le soufre s'y dissout à l'aide de la chaleur, et cristallise par le refroidissement. L'iode s'y dissout abondamment avec production de chaleur, et donne naissance à une combinaison cristallisable. L'acide nitrique le convertit, suivant les circonstances, en un corps bleu ou vert qui ne paraît pas être de l'indigo régénéré. L'acide chromique produit une réaction analogue dans les sels d'aniline ; on obtient un précipité vert ou bleu-noir qui renferme de l'oxyde chromique, qui se forme également dans les solutions étendues, et qu'on peut envisager comme une preuve certaine de la présence d'aniline. En le traitant par l'hypermanganate potassique, il ne se précipite que de l'oxyde manganique.

L'aniline se combine avec les acides et forme des sels cristallisables. Ceux qui ont été produits sont le sulfate, le phosphate, l'oxalate, le tartrate et le chlorhydrate. L'aniline, dans ses combinaisons avec les oxacides, s'assimile 1 atome d'eau comme élément inséparable ; et avec les hydracides, elle s'assimile les 2 atomes d'hydrogène.

L'aniline se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	78,21	12	77,63
Hydrogène . . .	7,54	14	7,40
Nitrogène. . . .	14,83	2	14,97

$= C^{12}H^{8} + N^{2}H^{6}$. Il aurait été intéressant de voir si l'aniline hydratée se compose de $C^{12}H^{8}, N^{2}H^{8}O$. La formule de l'oxalate d'aniline est $C^{12}H^{8} + N^{2}H^{8}O, C^{2}O^{3}$, et celle de l'hydrochlorate $C^{12}H^{8} + N^{2}H^{8}, Cl_{2}$. Elle se rapproche donc par sa composition des bases végétales salifiables, et se compose d'un équivalent d'ammoniaque combiné avec $C^{12}H^{8}$ d'une manière si intime, que l'ammoniaque n'en est pas séparée par les acides, mais qu'il se forme des sels qui renferment le corps organique et l'ammoniaque.

NOUVEAUX PRODUITS DE L'INDIGO PAR LE CHLORE.— M. *Erdmann* (1) a publié une description détaillée de ses expériences sur les métamorphoses que le chlore fait éprouver à l'indigo, dont il a été question dans le rapport précédent, pag. 240. J'ajouterai actuellement ce qui était inconnu lors de la publication du rapport précédent.

Il paraît, d'après les nouvelles expériences, que le chlorindoptène = $C^8H^4Cl^4O$ n'est point un corps unique, mais qu'il se compose du mélange de deux corps, dont l'un se combine avec les bases, et dont l'autre peut en être séparé en ajoutant de l'eau et distillant.

Si, dans ce but, on mêle le chlorindoptène avec une dissolution de potasse caustique ou de carbonate potassique et qu'on distille, la potasse se combine à un corps acide auquel on a donné le nom d'acide chlorindopténique, et l'eau entraîne un autre corps qui ressemble, quant à l'aspect extérieur, au chlorindoptène, sans avoir cependant une odeur aussi désagréable, mais dont l'odeur rappelle le cerfeuil. On lui a donné le nom de chlorindatmite (de ἀτμίς, vapeur). Il est composé de $C^{12}H^{18}Cl^6O^2$.

En évaporant convenablement la dissolution qui reste dans la cornue, on obtient par le refroidissement du chlorindopténate potassique cristallisé en aiguilles fines qui occupent tout le liquide. Ce sel est insoluble dans la lessive de potasse qu'on décante, et on le met sur du papier joseph sous une cloche dans laquelle on a suspendu du papier mouillé. Après cette opération, il est très-soluble dans l'eau pure et un peu dans l'alcool. On le purifie en le soumettant à des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant. Les acides forts précipitent de sa dissolution des flocons blancs d'acide chlorindopténique, qui possèdent les mêmes propriétés que le chlorindoptène, mais dont l'odeur est beaucoup plus désagréable. Le chlorindoptène est composé pour la plus grande partie de cet acide. Le sel potassique produit avec les sels d'argent un précipité jaune, avec ceux de plomb un précipité blanc, et avec ceux de cuivre un précipité pourpre violacé. L'analyse de cet acide a conduit au résultat suivant :

	Acide.			Sel argentique.		
	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	38,02	12	38,48	24,93	12	24,64
Hydrogène . . .	1,77	6	1,57	0,93	4	0,67
Chlore.	54,53	6	55,73	35,52	6	35,69
Oxygène.	5,68	1	4,22			
Oxyde argentique				38,80	1	39,00

La formule de l'acide est donc $H^2O + C^{12}H^4,Cl^6$, et celle du sel argentique est $AgO + C^{12}H^4,Cl^6$. Ce sel est un exemple remarquable d'un

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 321.



chloride qui se combine comme un oxacide avec les bases oxydées. C'est une des plus grandes curiosités que la chimie puisse présenter actuellement. On ne peut pas supposer que l'acide soit de l'acide chlorhydrique copulé (dont il n'existe aucun exemple), et que le sel argentique soit du chlorure argentique combiné à une copule ; car nous aurons à parler plus bas d'une combinaison qui est en opposition évidente avec une semblable opinion. Jusqu'ici nous ne connaissons qu'un petit nombre d'exemples de combinaisons formées par la réunion d'un oxyde et d'un chloride, quand nous exceptons les combinaisons désignées auparavant par oxychlorures, et, à ma connaissance, il n'en existe pas où le chloride possède d'une manière décidée la propriété d'un acide.

Ses combinaisons sont du genre de l'acide xanthique, qui produit des sels doubles dans lesquels l'oxyde éthylique et une base inorganique sont combinés avec du sulfide carbonique, dans lesquels par conséquent l'acide et la base renferment des éléments électronégatifs différents; dans ce cas c'est le soufre qui est l'élément électronégatif, dans l'acide chlorindopténique c'est le chlore.

M. *Erdmann* (1) a poursuivi ses recherches importantes sur les produits des métamorphoses de l'indigo par le chlore. Quand on fait passer un courant de chlore dans des dissolutions alcooliques de chlorisatine et de bichlorisatine, elles éprouvent une décomposition ultérieure ; lorsque celle-ci est terminée, on trouve au fond du vase un liquide visqueux brun, pénétré d'une foule de lames éclatantes et cristallines. La liqueur surnageante est claire, jaune, et dépose par le refroidissement des cristaux de sel ammoniac. En soumettant cette liqueur alcoolique à la distillation, on obtient un produit dont on précipite de l'éther chloré pesant en ajoutant de l'eau. Le principal produit de cette réaction est un corps résineux qui se sépare du résidu dans la cornue.

Quand on échauffe cette résine, il sublime un corps qui, tout en ayant les mêmes propriétés que le chlorindoptène, s'en sépare par sa composition, et que M. *Erdmann* a appelé chlorure de chlorindoptène. La résine se décompose presque entièrement dans cette opération, mais le résidu n'a pas encore été examiné.

Le liquide oléagineux et visqueux qui renferme des lames cristallines est un mélange d'éther chloré pesant avec la résine dont nous venons de parler. On peut les séparer en les traitant par l'alcool qui ne dissout pas les écailles cristallines. Ces dernières sont une nouvelle combinaison qu'il a appelée *chloranile*.

On n'a pas pu obtenir le chlorure de chlorindoptène à un degré de pureté suffisant pour pouvoir le soumettre à l'analyse. Quand on le chauffe sur de la potasse, il donne naissance à un produit volatil qui n'a

(1) Correspondance particulière.

pas été étudié, et qui ressemble au chlorindatmite; et l'on a pour résidu un sel potassique qui possède tous les caractères du chlorindopténate potassique, et qui produit avec les sels métalliques des précipités qui ressemblent à s'y méprendre à ceux du chlorindopténate potassique; mais le sel argentique se compose d'après l'analyse de $AgO + C^{12} Cl^{10}$. On peut donc se représenter la composition de ce corps comme étant du chlorindoptène dans lequel tout l'hydrogène aurait été substitué par du chlore, et M. *Erdmann* ajoute que le chlore, selon les opinions de M. *Dumas*, semble réellement substituer l'hydrogène sans changer les propriétés du corps formé par métalepsie. Mais laissons la métalepsie de côté, et attachons-nous simplement au nouvel exemple d'un chloride qui se combine, à la façon d'un oxacide, avec des bases oxydées. Nous n'avons plus ici le chloride d'un radical composé, mais bien le chloride d'un corps simple; c'est le chloride $C^{12} Cl^{10}$, qui appartient à la même classe de combinaisons à laquelle appartiennent l'acide croconique $C^5 O^4$, l'acide mésoxalique $C^3 O^4$, l'acide mellitique $C^4 O^3$, l'acide rhodizonique $C^3 O^5$ d'après M. *Heller*, et $C^7 O^7$ d'après M. *Thaulow*. Ces exemples, qui diffèrent par leur composition du mode ordinaire de composition des corps inorganiques aussi bien que des corps organiques, paraissent former une classe particulière de combinaisons intermédiaires qui comprend le produit des métamorphoses des corps organiques, et qui sera certainement enrichie d'une foule d'autres exemples par l'étude complète et approfondie de ces métamorphoses. C'est pour cela qu'il est important de les envisager sous leur véritable point de vue, de ne pas se laisser embrouiller par cette idée malheureuse qu'une partie du chlore ou de l'oxygène joue le rôle de l'hydrogène dans ses combinaisons, ni de se créer dans l'imagination un chloride ou un oxyde d'un radical composé. Il y va de l'intérêt de la science de préserver la chimie de l'avenir' dont elle est menacée par les spéculations de métalepsie.

Le chloranile se présente sous forme d'écailles jaune-pâle, douées de l'éclat de la nacre de perle, et qui se subliment sans laisser de résidu. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et assez soluble dans l'alcool bouillant, dans lequel il se dépose par le refroidissement en lames irisées. Il se compose de $C^6 Cl^4 O^2 = C^3 O^2 + C^3 Cl^4$. La potasse caustique le dissout avec une couleur pourpre, et donne naissance à un sel qui cristallise en prismes d'un pourpre-brunâtre éclatant. Le corps qui est uni à la potasse dans cette combinaison a été désigné par le nom d'*acide chloranilique*. La formule du sel potassique est $KO + C^6 Cl^2 O^3 + H^2 O$, et celle du sel argentique est $Ag O + C^6 Cl^2 O^3$. Voici ce qui se passe par la réaction de la potasse : 1 équivalent de chlore de $C^6 Cl^4 O^2$ est échangé contre 1 équivalent d'oxygène, d'où il résulte du chlorure potassique et du chloranilate potassique.

On peut envisager l'acide comme un oxacide copulé avec un chloride,

tel que $C^3Cl^2 + C^3O^4, C^2Cl^8 + C^4O^3, CCl^8 + C^5O^3$; mais, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut assigner de préférence à l'une de ces formules plutôt qu'à une autre. Sa formation, au moyen du chloranile, est due à une modification dans la quantité du chlore du chloride et à un surcroît d'oxygène de l'oxyde.

L'acide chlorhydrique précipite l'acide chloranilique de sa combinaison avec la potasse sous forme de lames rouge-jaunâtre qui sont l'hydrate de l'acide. La dissolution de l'hydrate dans l'eau est rouge-pourpre. Le sel ammonique ressemble au sel potassique.

Le chloranile se comporte d'une manière toute différente avec l'ammoniaque; il s'y dissout avec une couleur rouge de sang, et la dissolution dépose des aiguilles brunes et plates d'un sel composé de $N^2H^6 + C^6Cl^2O^3 + 4H^2O$, dont on peut enlever les quatre atomes d'eau. Ce sel est au chloranilate ammonique ce que le sulfate ammoniacal est au sulfate ammonique. M. *Erdmann* l'appelle *chloranilamon*. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique n'en séparent pas l'acide chloranilique. Mais si l'on mêle une dissolution très-concentrée de ce corps avec l'un de ces acides, il se dépose des aiguilles cristallines noires, douées de l'éclat du diamant, et qui donnent une poudre violette. Ces aiguilles renferment 18 à 19 p. 100 d'eau de cristallisation, qu'on peut chasser, et il reste après du bichloranilate ammonique $= N^2H^6 + 2C^6Cl^2O^3$, que M. *Erdmann* appelle *chloranilam*.

La potasse caustique est presque sans action à froid sur ces combinaisons d'ammoniaque; mais elle les décompose, à l'aide de l'ébullition, en ammoniaque qui se dégage, et chloranilate potassique qui reste dissous dans la liqueur. Quand on les fait bouillir avec des acides forts, ces derniers s'emparent de l'ammoniaque et mettent l'acide chloranilique en liberté. Si l'air a libre accès pendant cette opération, il se précipite une poudre brune, et l'acide chloranilique se détruit.

La dissolution aqueuse du chloranilam produit avec les sels métalliques des précipités dont la composition est très-variable.

Asparagine. — MM. *Pelouze* et *Boutron-Charlard* ont observé que la dissolution aqueuse d'asparagine se convertit, sous une pression de trois atmosphères, en aspartate ammonique. Ils firent cette expérience en vase clos, et chauffèrent jusqu'à ce que la vapeur exerçât une pression de 3 atmosphères. M. *Erdmann* (1), voulant s'assurer si c'était la température ou la pression qui avait produit cette métamorphose, exposa une dissolution d'asparagine à la pression de 30 atmosphères à la température ordinaire; elle ne s'altéra point et ne produisit que de l'asparagine après l'évaporation. Quelques autres corps susceptibles de se métamorphoser

(1) Journ. für pr. Ch., XX, 69.

facilement, tels que l'urée, le sucre de raisin, l'amidon, etc., se comportèrent de la même manière.

M. *Marchand* (1) a fait une nouvelle analyse de l'asparagine. Les analyses de MM. *Pelouze* et *Boutron-Charlard* et de M. *Liebig* différaient en ce que les premiers avaient trouvé que l'asparagine anhydre était composée de $2C^4H^8N^2 + 8O$, tandis que l'analyse de M. *Liebig* l'avait conduit à la formule $C^4H^8N^2 + 3O$. L'analyse de M. *Marchand* a confirmé la formule de M. *Liebig*.

NARCITINE.— M. *Jourdain* (2) a trouvé que l'oignon et tout le reste de la plante du narcisse blanc renferment 27 p. 100 d'une substance particulière qu'il a appelée *narcitine*. Elle est incolore, diaphane ; elle a une odeur et une saveur faibles, elle est déliquescente et se dissout facilement dans l'eau et l'alcool. Prise à l'intérieur, elle excite des vomissements. Elle se trouve aussi dans d'autres espèces de narcisses, et c'est probablement à elle qu'était dû autrefois l'emploi de l'oignon de narcisse comme vomitif.

SANTONINE.— M. *Guillemette* (3) propose la méthode suivante moins dispendieuse pour préparer la santonine. On pulvérise grossièrement les graines et on les délaie dans l'eau de manière à en faire une bouillie que l'on exprime au bout de 24 heures, puis on recommence cette opération. Cela fait, on sèche le gâteau exprimé, on le réduit en poudre, et on le traite par de l'alcool de 89 p. 100. On distille ensuite l'extrait alcoolique jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une très-petite quantité, d'où la santonine cristallise. On sépare la résine qui se dépose en même temps, on exprime la santonine et on la soumet à des cristallisations réitérées dans l'alcool.

LIMONINE. — M. *Bernays* (4) a isolé le principe amer des pépins de citron ; il est cristallisable et a été appelé *limonine*. On broie les pépins avec un peu d'eau pour en faire une bouillie, de manière qu'il n'y ait plus de grains durs. On délaie ensuite cette bouillie avec de l'alcool, et l'on soumet l'extrait à la distillation. Quand la plus grande partie de l'alcool a passé, on filtre le résidu bouillant qui dépose la limonine, par le refroidissement, en poudre et en écailles cristallines. Si l'on évapore l'eau-mère, on obtient un extrait déliquescent qui est composé principalement de citrate potassique.

On purifie la limonine en la faisant cristalliser plusieurs fois de suite dans l'alcool. Elle a une saveur très-amère ; elle est presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très-peu dans l'éther. L'acide tannique ne précipite pas la dissolution alcoolique, mais l'acide nitropicrique la précipite. Elle est plus soluble dans les acides étendus que dans

(1) Journ. für pr. Chemie, XX, 264.
(2) Buchner's Rep. Z. R., XXI, 338.
(3) Journ. de Pharm., XXVI, 152.
(4) Buchner's Rep. Z. R., XXI, 306.

l'eau. Quand on la brûle, elle répand une odeur animale, et elle produit de l'ammoniaque quand on la distille sur de la chaux. Si elle appartient à la classe des bases végétales, ce qui est encore douteux, elle serait une des plus faibles. M. *Buchner* a observé que la dissolution chlorhydrique n'est point précipitée quand on la sature d'ammoniaque, quoique la limonine soit insoluble dans l'ammoniaque ; l'acide tannique, au contraire, y produit un précipité, et la liqueur devient violette. Lorsqu'on évapore la dissolution chlorhydrique au bain-marie jusqu'à siccité, et qu'on dissout le résidu de limonine dans de l'alcool, on obtient une dissolution dans laquelle le nitrate argentique produit à peine trace de précipité. Les acides concentrés la décomposent.

ALCORNINE.— M. *Bilz* retira, il y a quelques années, de l'écorce désignée dans le commerce de drogueries par cortex alcornoco, de *alchornea latifolia* (*Swartz*), une substance cristallisable qu'il appela *alcornine* (1), mais qui n'attira point l'attention parce que d'autres chimistes n'avaient pu l'obtenir.

M. *Frenzel* (2) a répété les expériences de M. *Bilz*, il a obtenu la même substance et a confirmé toutes les données de ce dernier sur cette substance. Comme son existence est actuellement bien établie, je rendrai compte en peu de mots de son histoire.

On se procure un extrait alcoolique de l'écorce alcornoco et on ajoute un peu d'eau avant d'en séparer l'alcool par la distillation, pour pouvoir l'en séparer plus complétement. On mélange l'extrait avec de l'éther qui en retire l'alcornine, et qu'on obtient après la distillation de l'éther sous forme d'une masse jaune. On la dissout dans l'alcool bouillant, on la traite par le charbon animal et on filtre ; elle se dépose par le refroidissement en petits cristaux aciculaires incolores. Une demi-livre d'écorce produit 47 grains d'alcornine. Elle est insipide, grasse au toucher, parfaitement neutre ; elle nage sur l'eau, mais elle va au fond de l'alcool des huiles grasses et des essences. Elle se décompose par la distillation; cependant une partie sublime inaltérée. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise facilement quand on la dissout dans de l'alcool aqueux à l'aide de l'ébullition, qu'on filtre la dissolution bouillante et qu'on laisse refroidir. Elle se dépose alors en cristaux groupés en étoiles. Elle est soluble dans les huiles grasses et les huiles volatiles. M. *Bilz* la regarde comme une substance intermédiaire entre la graisse et la cire.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique, qui en dépose sous forme de cristaux quand on l'en sature à une douce chaleur; le reste peut en être séparé par l'eau. L'acide sulfurique fumant la détruit partiellement,

(1) Première série Archiv. der Pharm., XII, 58.

(2) Arch. der Pharmacie, XXIII, 173.

mais sans dégagement de gaz. L'eau précipite la partie non décomposée; il ne se forme pas d'acide sulfurique copulé. Elle est insoluble dans les alcalis. On n'a pas essayé de la saponifier. L'acétate plombique la précipite de sa dissolution alcoolique.

CUBÉBINE. — M. *Monheim* a décrit, sous le nom de cubébine, une substance volatile. M. *Cassola* a décrit, sous le même nom, une substance molle et résineuse, et MM. *Soubeiran* et *Capitaine* une substance cristallisée (Rapport précédent, p. 250). M. *Steer* (1) a confirmé les données de ces derniers par de nouvelles expériences. Après avoir soumis le poivre de cubèbe à la distillation pour en retirer l'huile volatile, on le sèche et on en fait un extrait alcoolique qu'on distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le quart du volume primitif, et qu'on filtre pour le soumettre de nouveau à la distillation. On obtient un résidu qui renferme de la résine et qui se prend en masse cristalline quand on l'expose à un endroit froid. On place la masse cristalline sur un linge qui laisse passer une résine liquide (la cubébine de M. *Cassola*); après 24 heures, elle est presque complétement égouttée, et on la dissout dans 3 à 4 fois son poids d'alcool bouillant de 0,90 p. sp.; on laisse la dissolution se clarifier en la maintenant en ébullition, on décante la liqueur de la résine non dissoute, et la cubébine cristallise par le refroidissement. Pour la purifier, on la dissout dans de l'alcool concentré et bouillant, on ajoute ensuite du charbon animal et un peu d'eau bouillante, on filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir. La cubébine se dépose pendant ce temps en aiguilles de quelques lignes de long, incolores et nacrées. Elle cristallise dans l'alcool concentré en grains; sous cette forme, elle ne possède qu'une faible odeur de cubèbe, et elle est insipide quoique la dissolution alcoolique ait une saveur amère. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'alcool bouillant, même lorsqu'il renferme de l'eau. Elle se sépare de cette dissolution sous forme de flocons qui, dans cet état, se dissolvent facilement dans l'alcool froid.

GÉRANIINE. — M. *Müller* (2) a retiré des racines de *geranium pratense* et de plusieurs autres géraniums sauvages une matière extractive amère qu'il a appelée *géraniine*.

On traite les racines sèches par l'alcool, on sépare la moitié de l'alcool par la distillation, et l'on ajoute de l'hydrate calcique pour précipiter le tanin; on filtre, on évapore; la résine se sépare, et l'on décante de temps en temps la liqueur. On obtient enfin la géraniine dans le résidu qui présente une masse jaune de miel douée d'une saveur amère très-forte. Quand on la chauffe, elle fond comme la cire; elle attire l'humidité de l'air; elle est très-soluble dans l'eau et l'alcool aqueux, et insoluble dans l'éther et l'alcool anhydre. L'acide sulfurique la dissout avec une couleur

(1) Archiv. der Pharm., xx, 119.
(2) Ibid., xxII, 29.

rouge qui devient ensuite d'un pourpre foncé. L'acide nitrique la détruit. Les alcalis et les sels métalliques ne présentent aucune réaction importante. Il est clair que cette géraniine renfermait toutes les substances solubles dans l'eau et l'alcool qui n'étaient pas précipitées par la chaux. Le *geranium pratense* en renferme le plus, 5 1/2 p. 100; les *geranium palustre* et *robertianum* en renferment 4,5 à 4,6 p. 100; le *geranium sanguineum*, 5 p. 100; le *geranium sylvaticum*, 2 1/2, et le *geranium malvæfolium* 1,4 p. 100.

LININE. — M. *Pagenstecher* (1) a extrait un corps cristallisable du linum catharticum, qu'il a appelé *linine*. On se procure d'abord un extrait aqueux de la plante sèche et on le traite par de l'alcool concentré tant que celui-ci en retire quelque chose. On mêle ensuite la dissolution alcoolique avec un peu d'eau et l'on distille l'alcool; on obtient dans la cornue un résidu clair qu'on laisse en repos pendant quelques jours pour laisser déposer une masse résineuse qui renferme la linine; on lave cette masse d'abord avec de l'eau, puis on la traite par l'éther ou de l'alcool de 0,876 p.sp., qui dissout la résine en laissant la plus grande quantité de la linine non dissoute; on n'en obtint pas au delà de 10 grains par livre de plantes sèches.

Sous cet état elle présente l'aspect du carbonate magnésique. Elle a une saveur mordicante qui ressemble assez à celle de radix pyrethri, mais plus faible, elle est parfaitement neutre; plus pesante que l'eau, elle fond à 150° environ; elle ne produit pas d'ammoniaque par la distillation sèche avec la potasse; elle est insoluble dans l'eau froide et 'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool froid et aqueux, et bien soluble dans l'alcool concentré, surtout quand il est bouillant. Elle se dépose de cette dissolution sous forme d'une poudre par le refroidissement, et en cristaux fins et capillaires par l'évaporation spontanée. Elle est un peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'essence de térébenthine. Elle est insoluble dans les acides étendus, mais l'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en violet, et l'abandonne en poudre brun-rouge quand on ajoute de l'eau. L'acide nitrique la dissout en se colorant en rouge-jaunâtre, mais la dissolution ne tarde pas à pâlir et dépose des paillettes cristallines. Il ne se forme pas d'acide oxalique dans cette opération. Elle est un peu soluble dans la potasse et la soude, et insoluble dans l'ammoniaque.

MYRRHOIDINE. — M. *Planche* (2) a attiré l'attention sur une falsification de la myrrhe par un autre corps qui lui ressemble, qu'il a appelé *myrrhoïde*, dont l'odeur n'est point celle de la myrrhe et qui a une saveur excessivement amère. Cette substance renferme un corps particulier qu'il a appelé *myrrhoïdine*. La myrrhoïdine sèche est presque incolore

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXII, 311.

(2) Journ. de Pharm., XXVI, 501.

et ressemble à la gomme arabique ; sa saveur est fort amère ; elle fond facilement et se dissout également bien dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, mais elle est insoluble dans les huiles grasses. Les sels métalliques ne produisent pas de précipité dans sa dissolution aqueuse, qui n'a ni réaction acide ni réaction alcaline ; l'acide tannique y produit un précipité soluble dans l'alcool ; elle est soluble dans les acides et en est modifiée. L'acide chlorhydrique, même à froid, se colore en jaune, et l'eau en précipite la myrrhoïdine modifiée, qui sous cet état est très-peu soluble dans l'eau tout en conservant sa solubilité dans l'alcool.

RÉSINE D'ALOÈS AVEC ACIDE NITRIQUE. — M. *Boutin* (1) a examiné le produit acide et d'une saveur amère qu'on obtient en traitant la résine d'aloès par l'acide nitrique. Il regarde ce corps, tel qu'il a été décrit par M. *Liebig*, comme impur, et recommande des lavages à l'eau chaude continués jusqu'à ce qu'il ait acquis une belle couleur rouge-pourpre. On a alors un acide qu'il a appelé *acide polychromatique* parce qu'il donne des combinaisons de couleurs différentes en s'unissant aux oxydes métalliques, que ces combinaisons peuvent être fixées sur les étoffes, et que l'acide peut par conséquent être employé en teinture. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il reste à l'unir à la potasse où à la soude, à faire cristalliser le sel plusieurs fois et à le décomposer par l'acide chlorhydrique qui en sépare l'acide, et qu'il faut encore laver à l'eau chaude.

C'est une poudre d'un brun rouge assez foncé, très-amère et astringente, sans odeur sensible, exigeant pour se dissoudre près de 900 fois son poids d'eau froide et seulement 70 à 80 parties d'alcool. Quand on le chauffe, il fuse et détone légèrement en produisant une vapeur pourpre et d'une odeur cyanique. Tous ces sels détonent quand on les chauffe rapidement, surtout le sel argentique.

M. *Pelouze* a fait observer l'analogie de cet acide avec l'acide nitro-hématique de M. *Wœhler*, qu'on obtient en traitant l'acide nitropicrique par l'hydrate barytique et le sulfate ferreux, et il lui paraît possible que les acides nitriques copulés qui se forment par la réaction de l'acide nitrique sur l'hélénine, la gomme-gutte et la myrrhe soient ou bien de la même espèce ou d'une composition presque identique.

M. *Pelouze* a analysé l'acide de M. *Boutin*, et a obtenu les nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	40,0	15	40,58
Hydrogène. . .	1,1	4	0,88
Nitrogène . . .	12,2	4	12,58
Oxygène. . . .	46,7	13	45,96

qui correspondent à la formule $C^{15}H^{4}N^{4}O^{13}$ (2).

(1) Comptes-rendus, 1er sem. 1840, p. 452.

(2) Par un singulier hasard, les Comptes-rendus donnent la formule $C^{15}H^{2}N^{2}O^{13}$, et elle a été reproduite telle dans tous les autres journaux périodiques.

M. *Boutin* a signalé la formation d'une huile volatile qui apparaît quand on traite la résine d'aloès par l'acide nitrique; elle a une odeur pénétrante de cyanogène et d'acide prussique; il lui a donné le nom de *cyanyle*.

HADSHI. — En Arabie et en Égypte on fait un emploi fréquent d'une matière enivrante appelée *hadschi* en Égypte, et *achach* en Arabie, qui mérite d'être examinée à fond par les chimistes et qui peut devenir un excellent remède en médecine. On avait prétendu qu'on préparait cette matière avec du chanvre, *cannabis sativa*; mais M. Aubert (1) a fait observer que la plante est plus petite, quoiqu'elle ressemble beaucoup au chanvre ordinaire, et qu'elle en diffère essentiellement en ce que la tige est branchue à partir de la terre. On sait du reste que le chanvre ordinaire possède des propriétés narcotiques. La plante dont on retire le hadschi s'appelle agig ou hachich. On fait bouillir la plante fraîche dans de l'eau, on mélange la décoction avec du beurre, après l'avoir filtrée, et l'on évapore à siccité. On pétrit ensuite le beurre avec du sucre en poudre et on en fait des pastilles. Quand il est frais, il a ou une couleur verte, due à du chlorophylle, ou une couleur rouge qu'on lui donne artificiellement avec de l'orcanette (anchusa tinctoria). Un voyageur qui revenait d'Égypte m'a rapporté un échantillon de hadschi. A son arrivée il était vert-grisâtre, mais peu à peu il a pâli, et le beurre a ranci à un degré repoussant. C'était une masse solide composée de morceaux cassés.

Pris en petites doses, il produit une ivresse accompagnée d'une grande gaieté, d'un appétit très-vif et d'une aversion pour le vin. Il provoque un sommeil accompagné de rêves fort agréables et qui peut durer de 3 à 8 heures; quand on se réveille on est parfaitement reposé, on se souvient exactement de tout ce qui s'est passé pendant l'ivresse, et l'on n'éprouve pas le moindre malaise physique qu'on éprouve ordinairement après l'ivresse due à des liqueurs spiritueuses ou à l'opium. Il faudrait que les chimistes cherchassent et isolassent le principe actif de cette matière, et qu'ils vissent s'il ne se trouve point peut-être dans le chanvre ordinaire. Une recherche de ce genre pourrait être d'une haute importance pour la médecine.

PRODUITS DE LA FERMENTATION. VIN. — M. *Christisson* (2) a fait quelques expériences dans le but de déterminer la quantité d'alcool anhydre contenu dans différentes espèces de vins, de bières et de porter.

A cet effet il a distillé le vin presque à siccité, en ayant soin que le résidu ne brûlât pas; ensuite il a calculé la teneur d'alcool par la pesanteur spécifique du produit de la distillation. Voici les résultats numériques auxquels il est parvenu.

(1) Journ. de Chimie méd., 2, s. VI, 447; et Buchner's Rep. Z. R., 356.
(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVII, 125.

ESPÈCES DE VINS.	ALCOOL ANHYDRE en 100 p.
Vin de Porto.	14.97
— moyenne de 7 espèces.	16.20
Vin de Porto, fort.	17.10
— blanc.	14.97
Xérès, faible.	13.98
— moyenne de 13 espèces vieilles.	15.37
— fort.	16.17
— moyenne de 9 espèces conserv. aux Grandes-Indes.	14.72
Madre da Xérès	16.90
Madère, conservé long-temps dans une cave aux Gr.-Indes.	16.90
— plus faible	14.09
Ténériffe.	13.64
Cercial	15.15
Lisbonne sec	16.14
Amontillado.	12.63
Claret de 1811.	7.72
Château-Latour de 1815.	7.78
Château-la-Rose de 1825.	7.61
Claret ou vin de Bordeaux ordinaire 1re qualité. . . .	8.99
Rivesaltes	9.31
Malmsey.	12.86
Vin de Rüdesheim, 1re qualité.	8.40
— — ordinaire.	6.90
Vin de Hambach, 1re qualité.	7.35
Ale d'Edimbourg, avant de la mettre en bouteilles . . .	5.70
— — après 2 ans de bouteille.	6.06
Porter de 4 mois.	5.36

On voit en général que le prix des vins dans le commerce n'est pas en rapport avec la quantité d'alcool qu'ils contiennent. On a toute raison de croire que le vin acquiert une plus forte proportion d'alcool en étant conservé : mais ceci n'est vrai que pour un certain temps, au bout duquel l'alcool commence à diminuer; et alors à partir de ce moment il ne gagne plus à être conservé, quel que soit le temps qu'on le garde.

Éthers. Chlorure éthylique avec chlorures métalliques. — M. *Kuhlmann* (1) a observé que le chlorure stannique anhydre absorbe le chlorure éthylique, et forme une liqueur fumante à l'air. Elle n'a probablement pas été saturée avec du chlorure éthylique. En la plaçant sous une cloche avec de la chaux caustique l'excès de chlorure stannique s'évapore et la combinaison double forme une efflorescence au-dessus des bords

(1) Ann. der Chem. und Pharm., xxxiii, 97 et 194.

du liquide. On obtient la même combinaison avec de l'éther anhydre ou de l'alcool anhydre et du chlorure stannique, et faisant cristalliser après avoir séparé l'excès d'alcool ou d'éther par la distillation. L'eau les sépare. On obtient des composés analogues avec le chlorure ferrique et le chlorure antimonique, mais leur composition n'a point été déterminée et l'on manque d'une description détaillée.

FLUORURE ÉTHYLIQUE. — M. *Reinsch* (1) a préparé le fluorure éthylique. Il chauffa dans un vase de plomb 1 partie de fluorure calcique avec de l'acide sulfurique concentré, recueillit l'acide dans 1 partie d'alcool anhydre contenu dans un vase de plomb, et distilla dans un vase de plomb le quart du produit obtenu ; en le mélangeant avec le double de son volume d'eau, l'éther se sépara. Ce dernier est incolore, très-volatil; son odeur rappelle la cochlearia ; il brûle avec une flamme bleue en dégageant de l'acide fluorhydrique ; il décompose le verre et produit du fluorure silicico-potassique et de l'alcool, aux dépens de l'eau qu'il contient.

TELLURURE ÉTHYLIQUE. — M. *Wœhler* (2) nous a fait connaître le tellurure éthylique. On l'obtient en distillant une dissolution de sulfate éthylicobarytique avec du tellurure sodique sec, tel qu'on l'obtient en calcinant du tellure, du tellurure argentique ou du tellurure bismuthique avec un mélange de charbon pulvérisé et de carbonate sodique. La masse écume beaucoup dans la cornue et le tellurure éthylique passe avec l'eau déjà au commencement de l'opération. Le tellurure éthylique est un liquide rouge-jaunâtre, analogue au brome, mais plus clair ; il est plus pesant que l'eau qui n'en dissout que très-peu. Il est doué d'une odeur d'oignon repoussante et pénétrante, comme le sulfure éthylique. Il bout au-dessous de 100°. Il s'enflamme à l'approche d'un corps enflammé, et brûle avec une flamme lumineuse blanche bordée de bleu, qui a un aspect singulier et qui répand une vapeur blanche épaisse d'acide tellureux. Exposé à l'air, il se recouvre d'une pellicule d'acide tellureux et finit par disparaître complétement en laissant un résidu d'acide tellureux. L'oxydation est encore plus rapide sous l'influence de la lumière directe du soleil de manière qu'il fume, mais il ne s'enflamme pas spontanément. Il aurait été intéressant d'opérer cette décomposition dans de l'oxygène sur du mercure pour voir ce que devient l'éthyle. L'acide nitrique dissout et décompose le tellurure éthylique, et quand on y fait passer un courant de chlore il se forme un liquide incolore et oléagineux au fond du vase ; ce liquide n'a pas été examiné.

Le tellurure éthylique est composé de 31,47 d'éthyle et 68,53 de tel-

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 314.
(2) Pogg. Ann., L, 404.



lure, ce qui correspond à $C^4H^{10}Te$. L'analyse a donné 68,78 p. 100 de tellure.

ACÉTATE ÉTHYLIQUE.—M. *Kircher* (1) recommande comme la meilleure manière de purifier l'éther acétique, après sa production, de le soumettre à une nouvelle distillation sur de la chaux vive, au lieu de chaux éteinte que l'on prescrit généralement. On n'a pas besoin d'employer du feu. Quand la chaux absorbe l'acide et l'eau de l'éther la chaleur développée est suffisante pour faire passer l'éther, qu'on recueille dans un récipient bien froid. L'hydrate calcique est tout à fait impropre pour purifier l'éther, car il en décompose une grande partie. On pourrait se demander si l'éther qu'on obtient n'est peut-être point mélangé avec une petite quantité d'alcool régénéré.

CHLORACÉTATE ÉTHYLIQUE — M. *Dumas* (2) a décrit et analysé un éther particulier qu'il a appelé chloracétate éthylique, et qui au fond est une combinaison d'oxyde éthylique et d'acide oxalique copulé avec du surchloride carbonique. On l'obtient en distillant l'acide chloracétique ou l'un de ses sels avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, et ajoutant de l'eau au produit de la distillation pour séparer l'éther. Il n'a rien indiqué sur ses propriétés, excepté qu'il a une odeur de menthe. L'analyse a conduit aux nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	26,19	8	25,5
Hydrogène. . .	2,80	10	2,5
Chlore.	54,36	6	54,9
Oxygone . . .	16,66	4	17,5

qui correspondent à la formule $C^4H^{10}O + (C^2O^3, C^2Cl^6)$.

OXALATE ÉTHYLIQUE, SES MÉTAMORPHOSES. — M. *Malaguti* (3) a exposé l'éther oxalique tout à la fois à l'action du gaz chlore et des rayons solaires à + 100°. Après quelques heures il dégage de l'acide chlorhydrique, après 48 heures il est devenu épais comme un sirop, et après 82 heures il s'y dépose des cristaux dont la quantité augmente de plus en plus et rapidement.

Il employa 280 grammes d'éther oxalique à la fois, de sorte que lorsqu'il se fut déposé une certaine quantité de cristaux, il décanta la liqueur, la fit égoutter et la soumit de nouveau à l'action du chlore. On exprime les cristaux dans du papier à filtre pour les délivrer de la partie liquide, puis on les écrase et on les lave avec de l'acétate méthylique bien exempt d'alcool et d'eau. Quand ce dernier passe à travers sans être acide, on les presse de nouveau et l'on répète cette opération plu-

(1) Pharm. centr. Blatt, 1840, p. 271.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 85.
(3) Ibid., LXXIV, 299.

sieurs fois de suite. Les cristaux entraînent de cette manière beaucoup de duvet du papier, que M. *Malaguti* enlève en étendant 3 ou 4 grammes de cristaux à la fois dans une capsule de platine qu'il échauffe rapidement à + 145 degrés ; les cristaux fondent et se rassemblent dans la partie la plus profonde de la capsule, tandis que le duvet reste attaché aux parois. Une petite partie des cristaux se décompose dans cette opération ; mais, comme la couche est très-mince, le produit de la décomposition se volatilise, et la partie fondue qui se rassemble reste incolore. Cette dernière se prend par le refroidissement en une petite masse cristalline et incolore qu'on met dans l'eau pendant 48 heures, qu'on lave ensuite, et qu'on sèche dans le vide.

ÉTHER CHLOROXALIQUE.—M. *Malaguti* appelle ce corps *éther chloroxalique* parce qu'il renferme les éléments de l'éther oxalique, dans lequel les atomes d'hydrogène sont substitués par un nombre égal d'atomes de chlore. Ce nom n'est point le nom scientifique qu'il conservera dans l'avenir, car le corps en question n'est pas un éther ; mais comme nos connaissances sont encore trop bornées sur la nature de ces corps où l'hydrogène est substitué par le chlore pour pouvoir former une nomenclature scientifique, nous lui laisserons ce nom comme un nom empirique qui a l'avantage de rappeler les proportions des éléments qui le composent.

Il possède les propriétés suivantes : il est incolore, transparent quand il est récemment préparé ; il devient peu à peu laiteux, il cristallise en lames carrées, il est sans odeur ni saveur, il est parfaitement neutre, il fond à + 144° en commençant à se décomposer. Il est insoluble dans l'eau ; mais quand il est dans de l'air humide il en attire l'humidité, il dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique, et finit par devenir entièrement liquide. Il se décompose sur-le-champ au contact de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de pommes de terre, de l'essence de térébenthine et de l'acétone. L'éther sulfurique et les autres espèces d'éthers le décomposent plus lentement, et celui dont l'action est la plus lente est l'acétate méthylique. Les alcalis le décomposent également, et même l'ammoniaque, tant sous forme gazeuse qu'à l'état liquide.

Les analyses élémentaires de cette substance ont toujours donné quelques traces d'hydrogène, de 0,06 à 0,17 p. 100, qui peuvent être dues à ce qu'elle n'était pas parfaitement pure.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	14,97	6	14,92
Hydrogène. . . .	0,06	—	—
Chlore	71,02	10	72,06
Oxygène.	13,95	4	13,02

M. *Malaguti* traduit ces résultats par la formule $C^2O^3 + C^4Cl^{10}O$, mais il est évident que l'arrangement intérieur des éléments peut être

bien différent; par exemple : $C^2O^4 + C^4Cl^{10}$, $C^3O^4 + C^3Cl^{10}$, $C^4O^4 + C^2Cl^{10}$; en un mot, on ne peut pas décider actuellement avec certitude la véritable formule rationnelle de ce composé.

M. *Malaguti* a étudié les métamorphoses de ce corps avec beaucoup de soin et de précision; à l'exception de sa décomposition par la distillation sèche, qui aurait, selon moi, bien mérité d'être examinée. Voici les métamorphoses qu'il a décrites.

CHLOROXAMÉTHANE.— 1° *Par le gaz ammoniac.* Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur de l'éther chloroxalique renfermé dans une petite cornue tubulée surmontée d'une allonge tubulée, le gaz ammoniac est absorbé; il se produit une fumée blanche qui se dépose en cristaux déliés dans le col de la cornue, tandis qu'un produit volatil et fétide s'échappe par l'ouverture de l'appareil. Quand la réaction de l'ammoniaque est terminée, le col de la cornue est rempli d'une masse cristallisée incolore, et l'intérieur de la panse de la cornue est recouvert d'un sublimé cristallin jaunâtre. On dissout le tout dans un peu d'eau bouillante, et l'on obtient par le refroidissement une abondance de cristaux aciculaires et prismatiques d'un nouveau corps que M. *Malaguti* a appelé *chloroxaméthane.* L'eau-mère est jaunâtre, elle renferme du sel ammoniac, et dépose après quelques heures de petites boules à surface polie, très-dures, et qui ont une cassure vitreuse. Elles ne se produisent qu'en petite quantité; elles ne dégagent pas d'ammoniac avec de l'hydrate calcique, mais bien avec de la potasse à l'aide de l'ébullition. Elles n'ont, du reste, pas été examinées davantage.

Le chloroxaméthane affecte la forme prismatique; sa saveur est douce au premier moment, puis amère; il fond à + 134°, et se sublime si facilement à cette température qu'on peut à peine le faire fondre dans un vase un peu large. Le chloroxaméthane fondu est un liquide clair qui se prend en masse cristalline et un peu colorée par le refroidissement. Il bout à + 200°; l'analyse élémentaire a conduit aux résultats numériques suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	16,80	8	16,86
Hydrogène . . .	0,71	4	0,68
Nitrogène	4,84	2	4,88
Chlore	60,90	10	61,02
Oxygène	16,75	6	16,56

Cette composition est très remarquable. On sait, en effet, que l'oxaméthane, découvert par M. *Dumas*, est composé d'un atome d'oxamide et d'un atome d'oxalate éthylique. Le corps que nous venons de décrire est composé d'une manière analogue, d'un atome d'oxamide et d'un atome de l'éther chloroxalique mentionné plus haut; car :

1 atome d'oxamide $= 2C + 4H + 2N + 2O$
1 atome d'éther chloroxalique $= 6C + 10Cl + 4O$

1 atome de chloroxaméthane $= 8C + 4H + 2N + 10Cl + 6O$

M. *de La Provostaye* (1) a comparé les formes cristallines de l'oxaméthane et du chloroxaméthane; il les a trouvées identiques et appartenant au système rhomboédrique, ce qui tendrait à faire croire que le volume atomique du chlore serait égal au volume atomique de l'hydrogène, et que l'arrangement relatif des atomes élémentaires serait le même. On a voulu faire valoir cette circonstance comme une preuve en faveur de l'exactitude des vues de métalepsie. Quant à l'isomorphie, c'est un phénomène de texture purement mécanique qui dépend du volume de l'atome et de la position relative; mais on doit concevoir facilement que ces positions relatives n'autorisent point à conclure avec certitude de celles des composés binaires ou ternaires qui engendrent la combinaison en vertu de leurs propriétés électro-chimiques opposées. Je rappellerai à cette occasion l'exemple que j'ai exposé dans mes *Éléments de chimie* (t. VI, p. 17, 1837. Éd. All.), et par lequel j'ai voulu montrer que l'arrangement des atomes d'une combinaison du genre $3R + 4O$ ne doit pas nécessairement être le même; que cette combinaison peut être, par exemple, $FeO + Fe^2O^3$ ou bien $2MnO + MnO^2$. Le fait qui vient de nous occuper est par conséquent de la plus haute importance; mais si l'on voulait le regarder comme une preuve incontestable, on pourrait aisément être conduit à des opinions erronées. Il vaut mieux retarder le moment d'arrêter son opinion jusqu'à ce qu'on ait étendu ses connaissances à cet égard, que de s'attacher d'une manière prématurée à une opinion qui, dans la suite, peut être reconnue fausse.

ACIDE CHLOROXALOVINIQUE. — Le chloroxaméthane se dissout lentement dans l'ammoniaque caustique, et se transforme en un sel ammonique qui renferme un nouvel acide, que M. *Malaguti* a appelé *acide chloroxalovinique*, parce qu'il contient un acide oxalique copulé dont la copule est l'éther chloroxalique. Il ne se forme ni oxalate ammonique ni sel ammoniac par cette réaction. L'oxamide s'associe 2 atomes d'eau et se convertit de $C^2O^2 + N^2H^4$ en $C^2O^3 + N^2H^8O$, ou oxalate d'oxyde ammonique qui retient la copule dans la combinaison.

Pour se procurer l'acide au moyen de ce sel, il faut en séparer l'ammoniaque en ajoutant un petit excès de carbonate sodique, évaporer convenablement, et pousser à siccité dans le vide sur de l'acide sulfurique. Quand l'ammoniaque est entièrement chassée, on dissout le sel dans l'eau et l'on sature la soude aussi exactement que possible par de l'acide sulfurique. Si l'on a ajouté un excès de ce dernier, il faut l'enlever par de l'eau de baryte, après quoi l'on évapore au bain-marie et l'on achève

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 322.

dans le vide. On traite ensuite par l'alcool anhydre pour séparer l'acide du sulfate barytique, et l'on évapore dans le vide,

On obtient ainsi une masse composée d'aiguilles incolores entrelacées dans tous les sens, qui fondent aisément, qui ont une saveur brûlante, et qui produisent une tache blanche sur la langue. Elles produisent une inflammation sur la peau, et laissent une tache blanche entourée d'un anneau enflammé et très-douloureux. Cette combinaison ressemble, sous ce rapport, à l'acide chloracétique, qui est aussi un acide oxalique copulé. Elle est déliquescente à un tel point qu'on peut à peine la retirer de la capsule d'évaporation pour l'introduire dans un flacon, sans qu'une grande partie ne se liquéfie. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle décompose les carbonates et produit des sels particuliers avec les bases. L'analyse de cet acide a donné les nombres suivants :

	Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone	16,23	16,28	8	16,30
Chlore	60,05	60,35	10	59,02
Hydrogène. . . .	23,72	23,37	4	24,68
Oxygène			8	

qui correspondent à la formule $2H^2O + C^2O^3 + C^6Cl^{10}O^4$, c'est-à-dire 1 atome d'acide oxalique, 1 atome d'éther chloroxalique, et 2 atomes d'eau.

M. *Malaguti* regarde cependant comme probable que l'acide ne renferme qu'un atome d'eau ; car la quantité de chlore que donne l'analyse surpasse les résultats du calcul de 1 pour 100 et au delà, vu l'impossibilité de priver entièrement l'acide, qu'on analyse, de l'eau qu'il absorbe. Cependant, comme l'acide peut renfermer 1 atome d'eau outre l'eau basique, il n'y a pas trop d'invraisemblance d'admettre 2 atomes d'eau. On aurait pu faire disparaître cette incertitude en analysant un des sels de cet acide ; mais on n'a pas fait connaître d'analyse de ce genre.

Il est évident qu'en supposant les atomes d'hydrogène de l'acide oxalovinique remplacés par du chlore, on aura la composition que nous venons d'indiquer.

2° *Par l'ammoniaque liquide*. La réaction de ces deux corps est si violente qu'on est obligé d'ajouter de très petites quantités d'éther chloroxalique à la fois à l'ammoniaque. Chaque portion qui tombe dans l'ammoniaque produit une effervescence comme si l'on y introduisait un fer rouge. L'éther chloroxalique se décompose en déposant un corps blanc très-peu soluble qui est de l'oxamide, et en produisant dans la liqueur ammoniacale du sel ammoniac et du chloroxalovinate ammonique.

3° *Par la potasse caustique*. L'éther chloroxalique se décompose quand on le fait bouillir dans l'hydrate potassique; il se forme 1 at. d'oxalate potassique et 5 at. de chlorure potassique pour chaque atome d'éther

chloroxalique : les éléments restants, qui sont $C^4Cl^4O^4$, persistent dans la dissolution. Si l'on sature la potasse avec de l'acide carbonique qu'on évapore à siccité et qu'on traite le résidu par de l'alcool anhydre, il se dissout un corps qui cristallise en lames déliquescentes neutres, et amères, et dont la dissolution ne produit de précipité ni avec le nitrate argentique, ni avec le chlorure calcique, et qui laissent après la combustion un résidu de chlorure potassique. Ce corps paraît donc être un sel potassique d'un acide qui aurait la composition indiquée plus haut, d'après les essais analytiques qui en ont été faits, mais que M. *Malaguti* n'a pas poursuivis, parce qu'il avait l'intention de les réunir à l'étude des métamorphoses de l'éther chloruré de M. *Régnault* (Rapport précédent, p. 282). M. *Malaguti* n'a cependant pas pu obtenir la même combinaison que M. *Régnault*, quoiqu'il ait employé la même méthode ; il se formait toujours C^2Cl^6.

Or comme il est reconnu que l'acide chloroxycarbonique est un acide carbonique copulé dont la copule est CCl^2, c'est-à-dire du chlorure carbonique, il est très possible que cet acide carbonique copulé se combine à l'état naissant sans se décomposer avec la potasse, et forme $KO, CO^2 + CCl^2$.

4° *Par l'alcool*. L'éther chloroxalique se dissout dans l'alcool, en se décomposant avec un faible dégagement de gaz oxyde carbonique accompagné de peu ou point d'acide carbonique. Il se forme aussi du chlorure éthylique ; et quand on ajoute de l'eau il se sépare une huile légèrement jaunâtre qui gagne le fond, tandis que la liqueur contient de l'acide chlorhydrique, de l'acide oxalique, et deux autres acides renfermant du chlore et dans l'examen desquels M. *Malaguti* n'est pas entré : il croit cependant que l'un d'eux est l'acide chloroxalovinique.

Cette huile possède les propriétés suivantes. Après avoir été bien lavée, pour enlever tout l'acide libre, et séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle a une couleur jaune-pâle, une odeur vineuse, une saveur douce, persévérante, qui finit par devenir amère ; elle est parfaitement neutre ; son poids spécifique est 1,3485 à +16°5 ; elle bout à 200°, et commence à se colorer. Elle devient acide à l'air humide ou dans l'eau, en vertu d'une petite quantité d'acide chloroxalovinique nouvellement formé. Elle est insoluble dans l'eau, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	17,17	8	17,34
Chlore. . . .	62,59	10	62,79
Oxygène. . .	20,24	7	19,87

La formule $C^8Cl^{10}O^7$ représente la composition de l'acide chloroxalovinique ; il faut par conséquent que cette huile soit ou bien de l'acide

chloroxalovinique anhydre, ou bien un corps isomérique avec ce dernier; car au contact de l'eau elle se transforme lentement en acide chloroxalovinique hydraté. L'ammoniaque liquide ou gazeux la convertit en chloroxaméthane pur, et la potasse caustique en chloroxalovinate potassique, mais il se forme en même temps un peu d'acide chlorhydrique et d'acide oxalique.

M. *Malaguti* observe qu'il n'a réussi qu'une seule fois à obtenir ce corps à l'état de pureté de l'échantillon dont nous venons de rapporter les réactions et l'analyse, et que les autres fois qu'il l'a préparé, il était souillé d'oxalate éthylique dont il ne pouvait plus être séparé, et qui donnait lieu à des produits de métamorphose qui changeaient considérablement les résultats que nous venons de décrire.

Éther aconitique. M. *Crasso* (1) a décrit et analysé les combinaisons d'oxyde éthylique avec les trois acides produits par l'acide citrique.

On obtient l'*aconitate éthylique* en dissolvant l'acide aconitique dans 3 à 4 fois son poids d'alcool, et saturant la dissolution avec de l'acide chlorhydrique. La combinaison éthylique se sépare quand on ajoute de l'eau, et l'on n'a plus qu'à la laver à l'eau pure. C'est une liqueur incolore d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'huile de l'acorus calamus, d'une saveur très-amère, d'un poids spécifique de 1,074 à +14°, et qui bout à 236° en éprouvant une décomposition partielle, et laissant une masse noire et grasse. D'après l'analyse elle est composée de C^4H O $+C^4H^2O^3$.

Éther itaconique. — L'*itaconate éthylique* a été décrit et analysé précédemment par M. *Malaguti* sous le nom d'éther pyrocitrique (Rapport de 1838, p. 329, Éd. S.) Les expériences de M. *Crasso* s'accordent en tous points avec celles de M. *Malaguti*.

Éther citraconique.— Le *citraconate éthylique* se prépare comme l'éther aconitique, et possède les mêmes propriétés, même odeur, même saveur, même poids spécifique, même point d'ébullition, et même composition que l'itaconate éthylique, de sorte qu'on a lieu de croire que l'un de ces acides isomériques a passé à l'état de l'autre pendant l'éthérification. Dans un pareil état de choses on aurait bien dû décomposer ces deux éthers par la potasse caustique et examiner les sels engendrés; car il aurait été intéressant de voir si l'on obtient les deux acides de nouveau, ou lequel des deux si l'on n'en obtient qu'un seul.

Éther formique.— M. *Wœhler* (2) a indiqué la méthode facile suivante pour préparer le formiate éthylique. On mélange 10 parties d'amidon avec 37 parties d'hyperoxyde manganique très-bien pulvérisé, on les introduit dans une cornue, et l'on verse par-dessus 30 parties d'acide sul-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 59, 65 et 72.
(2) Ibid., XXXV, 238.

furique, 15 parties d'eau et 15 parties d'alcool de 0,833. On place quelques charbons sous la cornue, et l'on entretient une faible ébullition tant que le produit de la distillation contient de l'éther. On sature le produit par du chlorure calcique, on distille l'éther, et l'on répète cette opération encore une fois. Il arrive parfois que le chlorure calcique communique une couleur jaune à l'éther, et qu'il se dépose de petits cristaux blancs et durs dans le vase.

M. *Wœhler* attribue cette coloration à du chlorure ferrique, et regarde ces cristaux comme une combinaison de chlorure calcique et d'alcool qui est soluble dans cet éther, et qui cristallise au fur et à mesure que le chlorure calcique se dissout. La seconde rectification dépouille l'éther de ces mélanges étrangers.

ÉTHER NITROCINNAMIQUE.—M. *Mitscherlich* (1) a préparé le nitrocinnamate éthylique. On l'obtient en faisant digérer pendant plusieurs heures à +80° 1 partie d'acide nitrocinnamique dans 20 parties d'alcool auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique, et laissant refroidir quand l'acide est dissous. L'éther se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques dont on ne peut pas déterminer la forme exactement. Pour l'obtenir parfaitement pur, on le redissout dans de l'alcool bouillant auquel on ajoute un peu d'ammoniaque caustique qui n'altère pas l'éther, et on abandonne la liqueur à la cristallisation. Il fond à +136° et entre en ébullition à 300° en se décomposant. Par l'ébullition avec la potasse caustique il produit de l'alcool et du nitrocinnamate potassique. M. *Mitscherlich* a trouvé par l'analyse qu'il renferme 59,74 p. 100 de carbone et 4,955 d'hydrogène, ce qui correspond exactement à la formule $C^4H^{10}O + N^2O^5,C^{18}H^{12}O^3$ qui représente le nitrocinnamate éthylique neutre. L'existence de cet éther est remarquable parce que nous ne connaissons jusqu'ici qu'un très-petit nombre d'exemples de combinaisons formées d'acides copulés et d'oxyde éthylique, parmi lesquelles on peut compter l'oxaméthane, l'uréthane, l'éther chloroxycarbonique, et l'éther chloropyromucique.

ÉTHER STÉARIQUE. — M. *Lassaigne* a préparé le premier le stéarate éthylique (Rapp. de 1833, p. 403. Éd. S.) et l'a trouvé composé de 1 atome d'acide stéarique et 2 atomes d'oxyde éthylique. M. *Redtenbacher* (2) a examiné la même combinaison et s'accorde avec M. *Lassaigne* quant aux propriétés, mais il en diffère par la composition.

L'analyse élémentaire lui donna les nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	77,17	72	77,336	140	77,198
Hydrogène	12,84	146	12,805	282	12,696
Oxygène.	9,99	7	9,839	14	10,106

(1) Monatl. Bericht der K. Preus. Acad. der Wissensch., 1840, p. 190.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xxxv, 52.

Ces formules ont été calculées en admettant $C^{68}H^{136}$ comme le radical le plus vraisemblable de l'acide stéarique, au lieu de $C^{68}H^{134}$, d'après lequel M. *Redtenbacher* a fait ses calculs.

Les formules suivantes, dans lesquelles $\overline{St}$ signifie acide stéarique et EO oxyde éthylique, ont servi de point de départ pour les calculs. La première $\overline{St}EO+H^2O$ correspond à un acide stéarovinique, dans lequel l'atome d'eau peut être changé contre 1 atome d'une base, et la seconde $(\overline{St}EO,H^2O)+(\overline{St}, H^2O)$ correspond d'après l'analyse de MM. *Liebig* et *Pelouze* à la composition de la stéarine, dans laquelle 1 atome de glycérine serait remplacé par 1 atome d'oxyde éthylique. De toutes manières il est évident qu'on ne peut pas envisager cette combinaison comme étant composée de $\overline{St}+2EO$ comme l'indique M. *Lassaigne*. L'analyse de M. *Redtenbacher* a été en outre pleinement confirmée par une analyse de M. *Stenhouse* (1) de l'éther stéarique préparé au moyen d'un acide stéarique tiré du beurre de cacao.

ÉTHER MARGARIQUE. — M. *Varrentrapp* (2) a analysé le margarate éthylique que M. *Laurent* avait décrit antérieurement (Rapport de 1838, p. 404. Éd. S.) Il est solide et fond à +22°. M. *Laurent* avait signalé que l'hydrate potassique ne le décompose pas ; mais cette donnée est inexacte. La décomposition est très lente à froid, cependant le carbonate potassique produit même une réaction bien marquée. Il se décompose à 200° en donnant lieu à une liqueur alcoolique qui passe à la distillation ; les dernières portions qui passent sont pour la plus grande partie de l'acide margarique.

D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	76,82	38	76,612
Hydrogène. . .	12,74	78	12,837
Oxygène. . . .	10,44	4	10,551

$= C^4H^{10}O + C^{38}H^{76}O^3$ et représente par conséquent le margarate éthylique neutre.

ÉTHER OLÉIQUE.— M. *Varrentrapp* (3) a également analysé l'oléate éthylique ; j'ai indiqué les résultats numériques page 129. Il se compose de 1 atome d'oxyde éthylique et de 1 atome d'acide oléique. On l'obtient très-aisément en faisant passer un courant de gaz-acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide oléique dans 3 parties d'alcool. L'éther est déjà formé et presque entièrement séparé avant que l'alcool ait absorbé 1/6 de la quantité d'acide chlorhydrique qu'il est susceptible d'absorber. On finit de le séparer en ajoutant de l'eau et en le lavant alternativement avec de l'eau qui enlève l'alcool et l'acide chlorhydrique, et avec de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XXXVI, 58.
(2) Ibid., XXXV, 80.
(3) Ibid., 206.

l'alcool de 0,9 p. sp. qui enlève l'acide oléique qui aurait pu rester. Enfin on l'agite dans de l'eau et on le sèche sur du chlorure calcique. La distillation sèche le décompose.

ÉTHER ÉDAÏDIQUE.— M. *Meyer* (1) a analysé l'élaïdate éthylique dont j'ai marqué les résultats numériques page 132. On le prépare et on le purifie de la même manière que le précédent ; c'est un corps oléagineux, inodore à froid et d'une faible odeur quand il est chaud. On ne peut pas le distiller sans le décomposer comme M. *Laurent* l'avait annoneé (Rapport de 1838, p. 404, Éd. S.).

ÉTHER COCINIQUE.— M. *Bromeis* (2) a examiné le cocinate éthylique. On le prépare comme les précédents. L'éther se sépare et nage à la surface de la liqueur ; on le recueille et on l'agite d'abord avec une solution étendue de carbonate sodique, puis avec de l'eau, et enfin on le distille sur du chlorure calcique. Quand il est pur il se présente sous forme d'un liquide limpide très-fluide et d'une odeur de pommes agréable qui est la combinaison neutre d'oxyde éthylique et d'acide cocinique. Les résultats numériques de l'analyse ont été marqués page 137.

ÉTHER PALMITIQUE. — M. *Fremy* (3) a préparé et analysé le palmitate éthylique. On l'obtient en chauffant un mélange d'acide palmitique, d'alcool et d'acide sulfurique. A la température ordinaire il est solide et se fige à + 21° ; on peut l'obtenir en beaux cristaux prismatiques doués d'une odeur éthérée.

D'après l'analyse élémentaire il renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	76,6	36	76,4
Hydrogène. . . .	12,5	72	12,4
Oxygène.	10,9	4	11,2

$= C^4H^{10}O + C^{36}H^{62}O^3$ qui représente un éther neutre.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSE DE L'ALCOOL PAR DIVERS RÉACTIFS; PAR L'ACIDE SULFURIQUE A UNE PRESSION INFÉRIEURE A CELLE DE L'ATMOSPHÈRE. — Différentes métamorphoses de l'alcool ont été étudiées, ainsi que les produits auxquels elles donnent naissance.

M. *Kuhlmann* (4) a observé que lorsqu'on distille sous une pression inférieure à celle de l'atmosphère, $0^m,04$ par exemple, un mélange de 2 p. d'acide sulfurique $H^2O + SO^3$ et de 1 p. d'alcool anhydre, qui, à la pression ordinaire, produit de l'éther à + 146°, il entre en ébullition à + 86°, que le point d'ébullition monte peu à peu jusqu'à 145°, que l'alcool distille seul au commencement, que la masse fume à 104° et pro-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXV, 184.
(2) Ibid., 279.
(3) Ibid., XXXVI, 46.
(4) Ibid., XXXIII, 218.

duit de l'huile de vin et de l'acide sulfureux, mais qu'il n'y a pas trace d'éther.

Les chlorures, qui, à la pression ordinaire, produisent de l'éther avec l'alcool, n'en produisaient pas non plus sous une pression de $0^m,04$.

ACIDE THIOMÉLANIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 261, j'ai mentionné quelques expériences de M. *Erdmann* et de M. *Lose* sur la masse noire et charbonnée qui se forme quand on distille ensemble de l'alcool et de l'acide sulfurique pour la préparation du gaz oléfiant. Les différences qui se sont montrées dans leurs résultats ont engagé M. *Erdmann* (1) à reprendre cette recherche pour arriver à des résultats plus décisifs. Ces nouvelles expériences ont montré que ce corps noir est un acide faible qui se combine avec les bases et produit des sels presque tous insolubles ; de sorte que même le sel potassique est insoluble. M. *Erdmann* a déclaré que le corps signalé par M. *Lose*, qui est si difficile à brûler dans la combustion de l'acide à l'air libre, et qui forme le résidu, n'est autre chose que du sulfate potassique dû à ce qu'on lave l'acide avec de l'eau qui renferme de la potasse pour lui enlever l'acide sulfurique, d'où résulte le sel potassique. Si, au contraire, on lave l'acide avec de l'ammoniaque, alors il brûle facilement et sans laisser de résidu, mais il dégage de l'ammoniaque quand on le traite par la potasse. M. *Erdmann* a désigné par *acide thiomélanique* le corps noir et acide qui rougit le tournesol avant d'avoir été traité par la potasse et après avoir été délivré de l'acide sulfurique par les lavages à l'eau pure.

Pour préparer cet acide on chauffe peu à peu un mélange de 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'alcool anhydre, sans dépasser 180°, jusqu'à ce que la masse cesse de couler et forme une bouillie noire et grumeleuse. On délaie ensuite cette masse dans l'eau, on la broie de manière à en faire une bouillie également divisée, puis on ajoute une plus grande quantité d'eau. On laisse reposer, on décante le liquide acide, clair, et l'on fait bouillir la masse à plusieurs reprises dans l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus la dissolution de chlorure barytique, puis on la sèche. La masse qu'on obtient est noire, sa surface est mate, sa cassure a l'éclat du verre et de la houille ; elle ne se laisse que difficilement réduire en poudre quand elle est parfaitement sèche. Elle renferme beaucoup d'eau qu'elle perd entre 130° et 150°. Elle supporte une chaleur de 170° sans se décomposer. Elle brûle sans difficulté et ne laisse pas de résidu quand on emploie de l'acide sulfurique pur.

Quand on l'arrose avec des bases solubles et qu'on chauffe, il se combine avec elles, sans changer d'aspect et sans se dissoudre. L'acide séché à 150° a donné à l'analyse :

(1) Journ. für pr. Chemie, XXI, 291.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	67,66	80	67,88
Hydrogène. .	3,34	48	3,32
Soufre. . .	6,65	5	6,69
Oxygène. . .	22,35	20	22,11

Le sel potassique se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	59,78	80	59,96
Hydrogène. .	2,91	48	2,93
Soufre. . .	5,70	5	5,91
Oxygène. . .	20,26	20	19,63
Potasse. . .	11,35	2	11,37

Ces résultats analytiques prouvent que l'acide thiomélanique est un acide copulé, composé, d'une manière analogue à l'acide sulfobenzoïque, de 2 atomes d'acide sulfurique, et de 1 atome de copule. Cette dernière est $C^{80}H^{48}SO^{14}$, et le grand nombre d'atomes d'oxygène qu'elle renferme semble indiquer qu'elle est elle-même composée de deux oxydes au moins, peut-être $C^{80}H^{48}O^{12} + SO^2$, ou quelque chose d'analogue, comme l'acide sulfobenzidique en est un exemple. La formule de l'acide thiomélanique est par conséquent $2SO^3 + C^{80}H^{48}SO^{14}$, il sature 2 atomes de base, ce qui signifie que le sel contient 2 atomes de sulfate sur 1 atome de copule. Son poids atomique est 9017,8 et sa capacité de saturation 2,211.

On se procure les combinaisons de l'acide thiomélanique avec les autres bases, en faisant digérer le sel potassique avec des sels à bases différentes; mais la décomposition s'opère très-lentement, de sorte que l'opération est très-longue.

L'esprit de bois produit une combinaison analogue avec l'acide sulfurique, mais sa composition diffère essentiellement de celle de la précédente; une expérience préliminaire a produit 67,14 de carbone, 1,73 d'hydrogène, 1,40 de soufre et 29,73 d'oxygène.

Acide méthionique. — Quand on prépare l'acide isethionique par la méthode de M. *Liebig*, on obtient, outre l'isethionate barytique, un autre sel barytique qui se laisse facilement séparer du premier par son insolubilité dans l'alcool. M. *Liebig* a appelé l'acide de ce nouveau sel barytique, *acide méthionique* (1). Lorsque M. *Liebig* découvrit cet acide, il publia une analyse du sel barytique d'après laquelle ce dernier serait composé de BaO, $SO^3 + C^2H^6S^2O^7$. Les seuls détails qu'il a donnés sur les propriétés de cet acide sont : qu'il est fort acide, et que sa dissolution aqueuse supporte l'ébullition sans se décomposer. Ayant opéré sur une très-petite quantité M. *Liebig* a trouvé que son analyse avait

(1) Traité de Chimie organique, par J. *Liebig*, I, 372.

besoin d'être confirmée, de sorte qu'il fit analyser le méthionate barytique sous sa direction par M. *Redtenbacher* (1). Les résultats de cette nouvelle analyse s'accordèrent parfaitement avec l'analyse de M. *Liebig* et levèrent tous les doutes qu'il pouvait y avoir à cet égard. M. *Redtenbacher* a avancé les deux formules $BaO,SO^3+SO^3CH^6O$ et BaO,SO^3+CH^2,SO^3+2H^2O, comme alternatives ; mais la seconde formule ne peut pas être exacte si l'on ne peut enlever ces 2 atomes d'eau dans aucune des combinaisons de l'acide, ce qui du reste n'a pas été examiné.

Les essais n'ont pas non plus décidé si cet acide est un acide sulfurique copulé, ou s'il est simplement le sel acide d'une base organique CH^6O. Si le sel barytique ne renferme pas d'eau, et si l'on ne peut pas obtenir un sulfate pur en le faisant bouillir avec un alcali, on pourrait l'envisager comme un acide sulfurique copulé, dont la copule serait (CH^6O^2,SO^2).

Alcool avec acide chromique. — M. *Bœttger* (2) a montré que l'alcool anhydre et l'acide chromique sec se décomposent réciproquement avec production de lumière. En jetant de l'acide chromique sec dans de l'alcool anhydre, il se réduit en devenant incandescent et produit un dégagement abondant d'aldéhyde. Quand on laisse tomber quelques gouttes d'alcool sur l'acide sec, il s'enflamme instantanément, et quand il a fini de brûler l'acide reste encore long-temps en incandescence. Si l'on opère dans un flacon ouvert, il y a explosion ; on peut après cela introduire de nouveau de l'alcool et de l'acide chromique sans qu'il y ait explosion et l'on voit l'acide chromique incandescent tournoyer autour de lui même dans le fond du flacon tandis que ce dernier se remplit de vapeurs d'aldéhyde.

Alcool avec acide cyanhydrique et chlore. — M. *Stenhouse* (3) a condensé les vapeurs d'acide cyanhydrique qui se dégagent par la distillation du cyanure ferroso-potassique avec l'acide sulfurique, et a soumis le produit de la distillation à une seconde distillation en recueillant les vapeurs d'acide cyanhydrique dans de l'alcool jusqu'à ce que celui-ci en soit entièrement saturé. En faisant passer un courant de chlore dans cettte dissolution il se produit une vive effervescence due au dégagement d'acide carbonique, et il se dépose dans la liqueur des cristaux de sel ammoniac. On doit avoir soin que le dégagement de chlore ne soit pas trop rapide, et éviter tout échauffement de la liqueur en refroidissant à l'extérieur. Quand l'effervescence a cessé on interrompt le courant de chlore. En ajoutant de l'eau et chauffant le tout, les cristaux se dissolvent, et l'on obtient par le refroidissement une nou-

(1) Ann. der Ch. und der Pharm., XXXIII, 256.

(2) Ibid., XXXVIII, 117.

(3) Ibid., XXXIII, 92.

velle combinaison cristallisée en longues aiguilles plates, blanches et soyeuses qui ressemblent au sulfate quinique. Cette combinaison est parfaitement neutre, sans saveur ni odeur, elle fond à 120°, et sublime en partie. Elle s'enflamme et brûle avec une grande flamme jaune qui ne produit ni fumée ni suie. Elle est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau bouillante et y cristallise par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise par l'évaporation. L'ammoniaque liquide ne l'altère pas; mais quand on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique, il se dégage de l'ammoniaque et l'on obtient une dissolution brune. L'acide nitrique et l'acide sulfurique la dissolvent et l'eau la précipite inaltérée de ces dissolutions. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

On peut aussi la préparer en versant une dissolution alcoolique concentrée de cyanure mercurique sur du cyanure mercurique bien pulvérisé, et y faisant passer un courant de chlore, tout en ayant soin d'empêcher que la masse ne s'échauffe (1).

L'analyse de cette combinaison a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	35,760	16	35,60
Hydrogène. . . .	5,058	28	5,08
Nitrogène.	10,380	4	10,30
Chlore.	25,930	4	25,75
Oxygène.	22,922	8	23,27

M. *Liebig* croit pouvoir grouper les éléments de la manière suivante :

3 at. d'aldéhyde $= C^{12} + H^{18} + O^{3}$

2 at. de chlorure cyanique. $= C^{4} + N^{4} + Cl^{4}$

5 at. d'eau $= H^{10} + O^{5}$

$= 16C + 28H + 4N + 4Cl + 8O$

Ce groupement des éléments est l'opinion la plus simple qu'on puisse se faire de cette métamorphose : le chlore produit de l'aldéhyde et de l'eau avec l'alcool, et du chlorure cyanique avec l'acide cyanhydrique; mais il n'arrive que rarement ou jamais, que l'eau soit un des éléments de ce genre de combinaison. Quand la formule admet sa présence et qu'on ne peut pas la séparer de la combinaison sans changer la nature de cette dernière, il serait plus exact de supposer que la combinaison renferme ses éléments sous une autre forme que sous celle de l'eau. Dès lors il est bien incertain que le chlore et le nitrogène s'y trouvent sous forme de cyanogène. La formule de M. *Liebig* a, du reste, le mérite de rappeler la composition élémentaire.

(1) M. *Aimé* a fait antérieurement (Rapp. 1838, p. 406, Ed. S.) des expériences de ce genre, mais leur exactitude est mise en doute par celles que nous venons de décrire.

Alcool avec des alcalis. — M. *Dumas* (1) et *Stass* ont décrit une méthode pour étudier l'action décomposante des alcalis sur des corps plus ou moins volatils, à une température moyennement élevée, qui mérite toute attention et qui devrait être suivie généralement dans des recherches sur des métamorphoses de ce genre. On fond un poids déterminé d'hydrate potassique, et, quand il est en pleine fusion, on ajoute un poids égal de chaux caustique pulvérisée, en mélangeant aussi bien que possible. La masse durcit par le refroidissement, on la pulvérise et on la conserve pour s'en servir quand l'occasion se présente. Elle a l'avantage de ne pas se fondre à la température que nécessite l'expérience, de sorte qu'on peut opérer dans des vases de verre. Ils appellent ce mélange *chaux potassée*.

Pour étudier l'action de l'hydrate potassique sur l'alcool, ils arrosent de la chaux potassée avec de l'alcool; il en résulte une combinaison chimique de ces bases avec l'alcool, accompagnée d'un développement de chaleur; ils évaporent ensuite l'excès de l'alcool au bain-marie, munissent leur appareil de tubes pour éconduire les gaz, et échauffent à ce qu'ils appellent une température modérée, sans indiquer le degré de chaleur. Il se dégage une abondance d'hydrogène mêlé avec un peu (4 à 5 p. 100) d'hydrogène carboné au minimum. La masse ne noircit point, elle reste, au contraire, parfaitement incolore jusqu'à la fin de l'opération qui est marquée par la cessation du dégagement de gaz. Après l'opération on trouve l'alcali combiné avec autant d'acide acétique que l'alcool qui était combiné avec lui auparavant, peut en fournir. L'explication de cette réaction est très-simple : 1 at. d'alcool, $C^4 H^{12} O^2$, perd 6 at. d'hydrogène qui s'échappent sous forme de gaz, et 1 at. d'eau est réduit, son hydrogène s'échappe à l'état de gaz et est remplacé par 1 at. d'acide acétique $C^4H^6O^3$ engendré. L'hydrogène carboné qui se dégage est dû à un commencement de décomposition de l'acétate aux dépens de l'excès d'hydrate potassique.

Cette réaction est exactement la même que celle que MM. *Liebig* et *Wœhler* ont décrite relativement à l'essence d'amandes amères, qui, sous l'influence de la chaleur et de l'hydrate potassique solide, produit du benzoate potassique et de l'hydrogène qui s'échappe.

Lorsqu'on soumet l'esprit de bois au même traitement, on obtient à une chaleur très-modérée du formiate potassique ; et à une chaleur plus forte, du formiate potassique et de l'oxalate potassique ; et enfin il ne se forme que du carbonate potassique, tandis qu'il ne se dégage que de l'hydrogène pur.

Quand on fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux potassée, il se produit de l'hydrogène et de l'acide acétique, comme avec l'alcool.

M. *Dumas* a conclu de ces réactions que tous les corps qui se décom-

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 113.

posent par cette opération en hydrogène et en acide sont des alcools. La classe des alcools, si cette opinion est exacte, comprendra une foule de combinaisons organiques qui, sous le rapport des autres propriétés, ne possèdent aucune analogie avec eux. Ainsi, l'esprit de vin, l'esprit de bois, la base de la graisse du spermacéti, l'éthal appartiennent, d'après M. *Dumas*, à la classe des alcools, et la glycérine à celle des corps fonctionnant comme alcools dans certaines occasions (1).

Quand on fait passer des vapeurs d'alcool anhydre sur de la baryte anhydre, il se convertit en gaz oléfiant, et la baryte en hydrate barytique : l'hydrate barytique convertit à son tour les vapeurs d'alcool qui passent, en acide acétique qui se combine avec la baryte et gaz hydrogène, qui s'échappe ; enfin l'acétate barytique se convertit lui-même, à une température plus élevée et aux dépens de l'eau de l'hydrate barytique excédant, en hydrogène carboné CH^4 et carbonate barytique.

M. *Kuhlmann* (2) a observé que l'esprit de vin anhydre ainsi que l'esprit de bois anhydre se combinent avec la baryte anhydre, et forment un corps cristallisé qui affecte la forme de fougères. Quand on soumet cette combinaison à la distillation sèche, elle produit d'abord un peu d'alcool, puis elle noircit et dégage du gaz oléfiant, plus tard CH^4, et enfin il reste du carbonate barytique incolore.

Le sulfure potassique, obtenu en chauffant fortement ensemble du sulfate potassique avec de la poussière de charbon, se dissout dans l'alcool anhydre, et donne une dissolution qui produit deux espèces de cristaux incolores, dont l'une est composé de KO et d'alcool et l'autre de KS et d'alcool. Cette dernière cristallise en prismes.

ÉTHERS AVEC POTASSIUM ET SODIUM. — MM. *Lœwig* et *Weidmann* (3) ont décrit quelques expériences sur l'action qu'exercent le potassium et le sodium sur quelques combinaisons d'oxyde éthylique avec des acides végétaux. Le point de vue dont ils sont partis consiste à supposer que l'alcool est l'hydrate de l'oxyde d'éthyle, que l'eau représente dans cette combinaison l'acide des combinaisons d'oxyde éthylique avec les acides; or le potassium réduit l'eau à l'état de gaz hydrogène, tandis que l'oxyde potassique se combine avec l'acide éthylique : ergo, quand on traite une combinaison d'un acide et d'oxyde éthylique par du potassium, il faut que l'acide soit réduit à un degré d'oxydation inférieur. Ils ont examiné

(1) MM. *Dumas* et *Stass* ont trouvé (ibid., p. 148) que lorsqu'on traite la glycérine, comme l'alcool, par la chaux potassée, on obtient de l'hydrogène, de l'acétate et du formiate potassique. Ils ont bien eu l'idée qu'il pouvait en résulter un acide glycérique = $C^{12}H^{12}O^8$, et ils supposent qu'un autre, peut-être, sera plus heureux qu'eux, dans la production d'un acide, en se fondant sur la circonstance que la glycérine fonctionne comme un alcool.

(2) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 103 et 105.

(3) Pogg. Ann., XLIX, 95.



sous ce point de vue l'action du potassium sur l'acétate, le benzoate, le formiate et l'oxalate éthylique.

L'éther acétique produisit un sel dont l'acide avait la propriété de réduire les sels argentiques et de se transformer en acide acétique, mais qu'on ne pouvait pas préparer à l'état isolé parce qu'il se convertissait trop rapidement aux dépens de l'air en acide acétique ; de sorte que l'acide analysé se trouvait être de l'acide acétique. Malgré cela, ils annoncent que 2 atomes d'éther acétique et 3 atomes de potassium se décomposent réciproquement pour former 1 atome de $KO + C^4H^{10}O$ (éther-kali), et 2 atomes de $KO + C^4H^6O^{1\frac{1}{2}}$, hypo-acétite potassique.

L'éther benzoïque produisit par sa décomposition un acide hypobenzoyleux $= C^{14}H^{10}O^{1\frac{1}{2}}$, qui sature 1 atome d'oxyde plombique ou de potasse, et a l'aspect et les propriétés d'une résine.

L'éther formique produisit de l'oxyde carbonique, de l'alcool et un acide, qu'on peut isoler, saturer par de la baryte, et qui donne un sel barytique composé de $3BaO + C^8H^8O^9$. Pour expliquer cette formule, ils disent que ce sel était un mélange de 2 atomes de formiate barytique avec 1 atome de $BaO + C^4H^4O^3$. Ce dernier serait du succinate barytique. Ils n'ont fait cependant aucune expérience dans le but de séparer ou de prouver l'existence d'un acide de ce genre.

L'éther oxalique produisit, comme M. *Ettling* l'a prouvé auparavant, de l'oxyde carbonique et de l'éther carbonique. En dissolvant dans l'eau la masse qui reste après avoir traité l'éther oxalique par le sodium et éloigné le carbonate éthylique par la distillation, et la soumettant à une nouvelle distillation, on obtient de l'alcool et un résidu liquide brun et alcalin dans la cornue. Quand on sature cette liqueur brune et alcaline par un acide fort, il se précipite un corps noir qu'ils ont appelé *acide nigrique*. Cet acide produit avec les alcalis des combinaisons noir-brun qui se réduisent par l'évaporation de l'eau en masses noires, amorphes et cassantes, et qui donnent des précipités d'acide nigrique combiné avec la base du sel quand on les traite par des sels terreux ou métalliques. Il ressemble tout à fait, sous ce rapport, à l'acide ulmique, et en partage à peu près la composition élémentaire, d'après les analyses de l'acide ulmique de MM. *Sprengel* et *Malaguti*. Ils ont analysé le sel plombique et lui attribuent la formule $PbO + C^{14}H^{14}O^7$. Le résultat de l'analyse s'écarte cependant considérablement de celui du calcul, car ils ont eu une perte de 1,34 p. 100 de carbone et un excès de 1/3 p. 100 d'hydrogène. Cet acide noir est insoluble dans l'eau et l'éther ; mais il se dissout dans l'alcool. Lorsqu'on sature cette dissolution par de l'hydrogène sulfuré et qu'on l'abandonne à elle-même, il se précipite un peu de soufre et un corps brun soluble dans l'eau, qui s'oxyde de nouveau au contact de l'air, et reproduit la combinaison noire insoluble dans l'eau.

ÉTHERS AVEC CHAUX POTASSÉE. — MM. *Dumas* et *Stass* (1) ont traité quelques éthers par la chaux potassée à une température modérée. Quand l'éther était très-volatil, ils l'ont fait passer à l'état de vapeur sur la chaux potassée ; et dans le cas contraire, ils se sont bornés à le verser dessus comme il a été dit plus haut pour l'alcool.

L'éther à l'état libre produit un mélange d'hydrogène et de gaz des marais, et du carbonate potassique sans trace d'acide acétique ou formique.

Le chlorure éthylique et l'iodure éthylique se décomposent avec la plus grande facilité et donnent du gaz oléfiant parfaitement pur, un peu d'eau et du chlorure ou de l'iodure potassique. En chauffant du chlorure éthylique avec du gaz ammoniac, il se produit du gaz oléfiant et du sel ammoniac.

L'éther oxalique se combine avec l'hydrate potassique avec dégagement de chaleur ; quand on chauffe, il se forme du gaz hydrogène, de l'acétate et du carbonate potassique, sans trace d'oxalate potassique, qui se détruit sous l'influence de la chaleur.

L'éther acétique se comporte de la même manière, mais ne produit que de l'acétate potassique.

L'éther benzoïque de même. Le résidu renferme du benzoate et de l'acétate potassique.

COMBINAISONS DE SULFURE ÉTHYLIQUE. — Il a été question dans le Rapp. précéd., pag. 295, d'un nouvel acide découvert par MM. *Lœvig* et *Weidmann*, qui est un acide sulfurique copulé, dont la copule est $C^4H^{10}SO$. Cette copule renfermerait par conséquent 1 atome d'éthyle combiné tout à la fois avec 1 atome de soufre et 1 atome d'oxygène. Cette manière de voir a peu de probabilité ; mais comme nous venons d'apprendre à connaître, dans ces derniers temps, plusieurs acides sulfuriques copulés qui sont composés de 2 atomes d'acide combinés avec 1 atome de copule, nous pouvons peut-être ramener cette composition à s'accorder mieux avec nos vues chimiques ordinaires, en supposant qu'elle appartient à ces derniers et que la copule est composée de bioxyde éthylique et de bisulfure éthylique. La formule de l'acide deviendrait dans ce cas :

$$2SO^3 + C^4H^{10}O^2 + C^4H^{10}S^2$$

Cette composition ressemble à un certain point à celle de l'acide iséthionique, qui paraît être un acide copulé, dont la copule serait $C^4H^{10}O^2$, SO^2 pourvu qu'il ne soit pas de l'acide hyposulfurique copulé $= S^2O^5 + C^4H^{10}O^2$, comme nous l'avons supposé plus haut.

MM. *Lœvig* et *Weidmann* (2) ont fait une étude plus approfondie de

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXII, 151.
(2) Pogg. Ann. XLIX, 329.

leur acide sulfosulféthylique. On l'obtient aisément quand on décompose le mercaptan (sulfhydrate sulféthylique) à une douce chaleur, par de l'acide nitrique étendu, tant que le mercaptan produit une réduction de l'acide nitrique. Dans cette opération il se forme à peine trace d'acide sulfurique libre. L'acide sulfosulféthylique produit après son évaporation au bain-marie, une liqueur oléagineuse pesante, qui dépose à froid des cristaux incolores qui tombent en déliquescence à l'air. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.

Il chasse l'acide carbonique de ses combinaisons, et donne naissance en se combinant avec les bases, à des sels particuliers qui se distinguent par leur saveur désagréable qu'ils partagent avec l'acide.

Le *sel potassique* cristallise de sa dissolution sirupeuse, en cristaux lamelleux, transparents et déliquescents à l'air. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais bien soluble dans l'alcool bouillant et se dépose, par le refroidissement, en lames douées d'un éclat soyeux. Les cristaux renferment 2 atomes d'eau pour chaque atome de potasse, dont l'un est chassé à 120° et dont l'autre s'échappe quand on fond le sel. Quand on chauffe le sel au delà de son point de fusion, il écume, brunit, et dégage des vapeurs fétides. Le résidu contient un mélange de sulfate et de sulfure potassique.

Si cette observation est exacte et que le résidu du sel renferme du sulfure potassique, avant que la température ait été assez élevée pour que le résidu de charbon ait pu réduire le sulfate potassique à l'état de sulfure potassique, elle entraîne nécessairement avec elle une disposition des éléments du sel différente de celle que supposent les formules citées plus haut. La propriété de se décomposer à une chaleur modérée en sulfate et sulfure est en effet particulière aux sulfites, on pourrait donc supposer que la formule de ce sel est $SO^2 + C^4H^{10}SO^2$; mais tant que nous ne connaissons pas d'autre exemple d'acide sulfureux copulé qui conserve sa nature d'acide, nous devons laisser de côté cette supposition.

Le *sel sodique* ressemble en tous points au sel potassique.

Le *sel ammonique* devient acide par l'évaporation et cristallise ensuite en lames brillantes, très-solubles dans l'eau et l'alcool et déliquescentes à l'air.

Le *sel barytique* a été décrit dans le Rapport précédent, page 295 Il renferme 1 atome d'eau à l'état cristallisé.

Le *sel calcique* ressemble sous tous les rapports au sel barytique. Les cristaux renferment de l'eau, ils sont inaltérables à l'air, et se distinguent du sel barytique par leur solubilité dans l'alcool.

Le *sel magnésique* est très soluble, il cristallise en prismes confus, et s'effleurit à une douce chaleur. Il est assez soluble dans l'alcool.

Le *sel manganeux* ressemble tout à fait aux précédents.

Le *sel ferreux* s'obtient facilement en dissolvant des copeaux de fer

dans l'acide; la dissolution est accompagnée d'un dégagement de gaz hydrogène. Il cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *sel zincique* est très soluble, il cristallise en dendrites, il attire l'humidité dans l'air humide, et s'effleurit dans l'air sec. Il renferme 8 atomes d'eau pour chaque atome d'oxyde zincique. Quand on le chauffe à 120° il en reste 6, et à 180 il en reste 5.

Le *sel plombique* est très soluble dans l'eau et affecte la forme de lames. Il est peu soluble dans l'alcool. Il renferme 5 atomes d'eau sur 2 atomes de base, et en perd 2 à 120°.

Le *sel cuivrique* est bleu-clair, il cristallise en tables transparentes analogues à celles du sel barytique. Il est soluble dans l'eau et l'alcool avec une couleur bleue; il renferme 6 atomes d'eau pour chaque atome de base, et n'en conserve que 4 quand on le chauffe à 120°

Le *sel argentique* est très soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise en lames qui renferment 1 atome d'eau. Il fond à une certaine température en un liquide incolore et perd son eau.

MERCAPTAN AVEC ACIDE NITRIQUE. — Quand on distille du mercaptan avec de l'acide nitrique étendu on obtient, d'après MM. *Lœwig* et *Weidmann* (1), deux liquides oléagineux qui passent avec l'eau et dont l'un est rouge de sang et surnage le produit de la distillation et dont l'autre est incolore et se rassemble au fond du vase. Le premier n'est autre chose que du mercaptan inaltéré qui s'est combiné avec l'oxyde nitrique dégagé par l'acide nitrique et qu'on peut produire directement en faisant passer un courant d'oxyde nitrique dans du mercaptan. Ce liquide répand dans l'air des vapeurs rouges dues à la combinaison du gaz qui se dégage avec l'oxygène de l'air. On peut en séparer le gaz en l'exposant aux rayons solaires.

Le liquide pesant et incolore est d'une nature toute particulière. On l'obtient en plus grande quantité en mêlant le mercaptan avec moins d'acide nitrique qu'il ne faut pour le décomposer, ajoutant de l'eau et chauffant légèrement. La nouvelle combinaison se sépare après quelques instants au fond du vase sous forme d'une huile, et on prolonge la réaction encore quelque temps. Si on donne trop peu de temps à la réaction, on obtient un mélange de mercaptan inaltéré avec le nouveau produit; si au contraire on la prolonge trop long-temps on n'obtient que l'acide sulfosulféthylique que nous venons de décrire.

On mêle l'acide, encore chaud, avec de l'eau, on sépare l'huile et on la maintient quelques instants à + 50° ou 60° pour chasser le mercaptan non décomposé. On la soumet ensuite à la distillation avec de l'eau et on sépare l'eau du produit par le chlorure calcique. Ce

(1) Pogg. Ann., XLIX, 328.

corps est un liquide oléagineux incolore doué d'une odeur d'oignon désagréable. Il est insoluble dans l'eau, il bout à 130°, 140°, et distille avec les vapeurs d'eau sans s'altérer. Il paraît éprouver une faible décomposition pareille quand on le distille seul. Il se dissout dans l'alcool et l'éther. Son analyse élémentaire a conduit aux nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	31.45	4	31.53
Hydrogène. . . .	6.70	10	6.43
Soufre.	41.52	2	41.45
Oxygène	20.33	2	20.59

qui correspondent à la formule $C^4H^{10}S^2 + SO^2$, ou en doublent le nombre atomique à $C^4H^{10}S^2 + C^4H^{10}S^2O^4$. Cette dernière formule peut représenter une combinaison de bisulfure éthylique avec 1 atome d'acide sulfosulféthylique. Ils préfèrent la première formule, parce que les réactions avec les alcalis ne s'accordent pas avec la seconde et désignent la combinaison par sulfite de sulfure éthylique.

En traitant cette combinaison par l'hydrate potassique avec le concours de la chaleur dans un appareil distillatoire, on obtient un corps oléagineux mélangé aux vapeurs d'eau, et dont toutes les propriétés s'accordent avec le bisulfure éthylique $C^4H^{10}S^2$ (Rapp. 1840, p. 292), et l'acide qui reste en combinaison avec la potasse dans la dissolution est un acide différent de l'acide sulfosulféthylique.

En saturant l'excès de potasse par de l'acide carbonique et évaporant la dissolution à siccité au bain-marie, on obtient pour résidu un mélange du nouveau sel avec du carbonate potassique qu'on peut séparer en traitant par l'alcool. Après l'évaporation de la dissolution alcoolique il reste un sirop jaunâtre qui est le sel potassique. En chauffant davantage, il perd de l'eau et présente l'aspect d'un sel fondu qui cristallise par le refroidissement en aiguilles et en lames confuses.

Ce sel a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	11,00	4	9,98
Hydrogène. . .	2,65	12	2,44
Oxygène . . .	22,85	7	22,84
Soufre. . . .	25,12	4	26,25
Potasse. . . .	38,42	2	38,49

Ils traduisent ces nombres par la formule :

$$2(KO,SO^3) + C^4H^{10}S^2 + H^2O.$$

De cette manière ils envisagent l'acide comme un acide sulfurique copulé, composé de 2 atomes d'acide sulfurique et de 1 atome de bisulfure éthylique. En ajoutant 1 atome de $C^4H^{10}O^2$ dans la copule, on le convertirait en acide sulfosulféthylique.

La formation de cet acide en vertu de la réaction de l'hydrate potassique sur le sulfite de sulfure éthylique est un peu compliquée. Ils supposent que 7 atomes de ce dernier donnent naissance à 2 atomes du nouvel acide, 3 at. de bisulfure éthylique et 2 atomes d'éther ou d'alcool; mais ils n'ont point démontré par l'expérience qu'il y a réellement formation d'éther ou d'alcool, de sorte que cette réaction ne sera pas très claire tant que de nouvelles preuves ne l'auront pas confirmée. Ils ont appelé cet acide, *acide bisulfosulféthylique* (doppelt schwefelethyl schwefelsæure).

Le sel potassique donne un précipité blanc avec l'oxyde mercurique et un précipité noir avec le nitrate mercureux.

M. *Kopp* (1) a répété un grand nombre des analyses qui ont été faites dans le travail précédent et les a trouvé exactes. Malheureusement il n'a pas répété l'analyse du dernier sel que nous venons de décrire; mais ses analyses des sulfosulféthylates se rapprochent davantage des résultats du calcul, que celles de MM. *Lœwig* et *Weidmann*; de sorte qu'on peut admettre la composition de ces combinaisons comme parfaitement établie.

Sulfure élaylique et ses combinaisons. — MM. *Lœwig* et *Weidmann* (2) ont fait un autre travail du même genre, qui ne le cède en rien au précédent quant à l'intérêt et dont il a été question dans le Rapport précédent, page 294. Je ferai quelques additions tirées d'un mémoire plus récent et plus correct.

Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique de chlorure élaylique sur du sulfure potassique, KS, en ayant soin d'éviter le contact de l'air, elle ne tarde pas à se colorer en rouge vif. Le chlorure élaylique décompose 1 atome de sulfure potassique, il se forme du chlorure potassique et du sulfure élaylique qui se combine avec un autre atome de sulfure potassique pour donner naissance à cette combinaison rouge, qui est très-difficile à séparer du chlorure potassique et de l'excès de sulfure potassique. En exposant à l'action de l'air un mélange de chlorure élaylique avec une dissolution alcoolique de sulfure potassique, il se trouble, dépose un précipité blanc et perd sa couleur rouge. Si l'on n'attend pas trop long-temps avant de filtrer, on obtient une poudre d'un blanc de neige éclatant, qui est du sulfure élaylique, dû à ce que, le KS s'oxydant et formant KO,SO^2, le sulfure élaylique est mis en liberté et se précipite. En prolongeant l'action de l'air il se forme KS^2; et à la suite de cela, des précipités qui contiennent du soufre.

L'analyse élémentaire de cette poudre blanche donna :

(1) Ann. der Ch. und der Pharm., xxxv, 343.

(2) Pogg. Ann., xlix, 123.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	39,89	2	40,33
Hydrogène. . . .	6,54	4	6,58
Soufre.	53,04	1	53,09
	99,47		

ce qui correspond à C^2H^4S, formule du sulfure élaylique.

On obtient le bisulfure au moyen de KS^2, comme il a été dit dans le Rapport précédent.

Pour préparer le sulfide au maximum, on mélange une dissolution alcoolique de KS^3 ou de KS^5 avec du chlorure élaylique, en empêchant le contact de l'air; il se forme un précipité jaunâtre qui s'agglutine comme de l'albumine coagulée; la dissolution devient rouge avec KS^3, parce qu'elle renferme KS,C^2H^4S, mais avec KS^5 elle est incolore. Le précipité, après avoir été séparé, lavé à l'eau, et séché à l'aide de la chaleur, est foncé, brillant et élastique comme du caoutchouc. Quand on le chauffe il répand une odeur fétide qui irrite les yeux, comme celle de H^2S^5. Il fond à 100° et se décompose à une températurè un peu supérieure.

D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	12,73	2	12,90
Hydrogène. . .	2,14	4	2,11
Soufre. . . ,	84,82	5	84,99

$= C^2H^4 + 5S$, ce qui prouve qu'il est proportionel au sulfure potassique au maximum. On obtient exactement la même combinaison en se servant de KS^3 pour le préparer.

Ce corps est complétement insoluble dans une dissolution bouillante d'hydrate potassique, qui n'enlève pas trace de soufre.

Quand on le traite par l'acide nitrique fumant, il se forme l'acide décrit dans le rapport précédent, page 294, sous le nom d'acide sulfosulfélaylique. Ils ont déterminé le soufre et la baryte du sel barytique et ont obtenu des résultats parfaitement d'accord avec leur formule :

$$BaO,SO^3 + SO^3,C^2H^4S\tfrac{1}{2} + Aq.$$

Cette formule empirique est irrationnelle au plus haut degré, quand bien même elle serait exacte; mais en vérité il est fort difficile d'en tirer quelque chose de vraisemblable.

Si l'on suppose que 2 atomes d'acide sulfurique y soient combinés avec une copule composée de $C^4H^8S + 2SO^3$ ou de $2C^4H^8 + 3SO^2$, par exemple $2SO^3 + (2C^4H^8 + 3SO^2)$, on fait disparaître l'absurdité d'un demi-atome; mais nos connaissances sont encore trop bornées pour nous permettre de juger à quel point une pareille composition ne serait pas absurde elle-même.

Les sulfides élayliques se colorent en vert et se métamorphosent sous

l'influence du chlore et du brôme ; mais les produits de ces réactions n'ont pas été étudiés.

On obtient le sulfhydrate élaylique (le mercaptan à base d'élayle) en mélangeant du chlorure élaylique avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate potassique. Il se précipite du chlorure potassique, et l'on distille la plus grande partie de l'alcool qui renferme à l'état de dissolution le sulfhydrate élaylique : combinaison très volatile qui n'a pas encore été isolée. L'acétate plombique en précipite une petite quantité d'acide sulfhydrique libre ; lorsqu'on sépare cette dissolution du sulfure plombique par le filtre, qu'on ajoute de l'eau, et qu'on y verse ensuite des sels métalliques, on obtient des précipités qui sont des combinaisons de sulfures métalliques avec du sulfure élaylique. Les sels ferriques donnent un précipité vert, les sels cuivriques un précipité bleu, les sels plombiques un précipité jaune-soufre, efflorescent à l'air ; les sels argentiques un précipité jaune, le chlorure mercurique en donne un blanc, et les chlorures aurique et platinique en donnent un jaune.

Le précipité plombique a été analysé, et a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	8,71	2	8,16
Hydrogène . . .	1,71	4	1,35
Soufre	21,60	2	21,46
Plomb	68,05	1	69,04

$= PbS + C^2H^4S$, d'où il résulte que la combinaison hydrique est $H^2S + C^2H^4S$.

Dans le Rapport précédent, p. 295, il a été question d'un corps qu'ils envisageaient alors comme étant $= C^4H^{10}S^4$, et qu'ils regardent actuellement comme pouvant être une combinaison d'un atome de la combinaison précédente avec 1 atome de bisulfure élaylique $= C^2H^4S^2 + H^2S, C^2H^4S$.

Huile de pommes de terre. — Dans le Rapport précédent, p. 296, j'ai rendu compte de quelques expériences de M. *Cahours* sur l'huile de pommes de terre, qui l'ont conduit à ranger ce produit de la fermentation parmi les alcools. Il se compose de $C^{10}H^{24}O^2$, et si on enlève 1 atome d'eau, on a un éther $C^{10}H^{22}O$, que M. *Cahours* n'a pas pu produire à l'état isolé ; mais il a réussi à le combiner avec l'acide sulfurique, et à échanger l'acide sulfurique contre du brôme et de l'iode.

Il désigne ce corps analogue à l'éther par *éther amylique*. Nous pouvons appeler son radical *amyle*, et l'oxyde de ce dernier *oxyde amylique*. L'acide sulfamylique est dès-lors du bisulfate amylique, analogue à l'acide sulfovinique.

M. *Cahours* (1) a publié sur ce sujet de nouvelles expériences, qui s'accordent bien avec ces vues.

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV. 193.

Chlorure amylique. On le prépare en mélangeant l'huile de pommes de terre avec son poids de surchloride carbonique et distillant. On lave le produit avec de l'eau alcalinisée, on le sèche sur du chlorure calcique, et on le distille de nouveau sur un bain d'huile. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, parfaitement neutre, entrant en ébullition à 102°, insoluble dans l'eau, et brûlant avec une flamme claire, bordée de vert. Sa composition se représente par $C^{10} H^{22} Cl^2$. Exposé tout à la fois à l'action du chlore et des rayons directs du soleil, il se convertit en un corps oléagineux doué d'une odeur de camphre, et composé de $C^{10}H^6Cl^{18}$, formule qu'on peut écrire de la manière suivante : $C^4H^6Cl^6 + 6CCl^2$.

L'*acétate amylique* s'obtient par la distillation de 1 partie d'huile de pommes de terre, 1 partie d'acide sulfurique, et 2 parties d'acétate potassique bien mélangés. On lave le produit avec de l'eau alcalinisée, on le sèche sur du chlorure calcique, et on le distille sur de l'oxyde plombique. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, ressemblant assez à celle de l'éther acétique ; il entre en ébullition à + 125° et distille inaltéré ; il nage sur l'eau et y est insoluble, mais il se dissout dans l'alcool, l'éther et l'huile de pommes de terre. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose et produit de l'acétate potassique. La densité de sa vapeur est 4,458 d'après l'expérience, et 4,473 d'après le calcul. Il est composé de $C^{10}H^{22}O + C^4H^6O^3$.

Quand on le traite par le chlore sec jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique à 100°, il se convertit en un liquide qui, après avoir été purifié comme plus haut, est incolore, très-fluide, d'une odeur agréable, et qui supporte une température de 150° sans se décomposer, mais qui se décompose au delà. D'après l'analyse, il est composé de $C^{14}H^{24}Cl^4O^4$; ce qu'on peut représenter par $C^4H^6O^3 + C^4H^6Cl^4 + C^6 H^{22}O$. Le chlore, avec le concours de la lumière solaire, produit des réactions ultérieures qui n'ont pas été examinées.

MM. *Dumas* et *Stass* (1) ont montré que lorsqu'on chauffe peu à peu 1 partie d'huile de pommes de terre avec 10 parties de chaux potassée jusqu'à 170° ou même 200°, il se dégage du gaz hydrogène qui entraîne des traces à peine sensibles d'hydrogène carboné. Quand le gaz hydrogène a cessé de se dégager, la masse est devenue blanche de jaune qu'elle était.

Il faut avoir soin de bien boucher le vase, car la masse s'allume facilement et brûle comme de l'amadou. Quand elle est froide, on la délaye dans l'eau, on sursature d'acide sulfurique, et l'on obtient par la distillation un nouvel acide, l'*acide valérique*. MM. *Dumas* et *Stass* ont

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 128.

examiné avec beaucoup de soin la composition et les propriétés de cet acide, et ont trouvé une si parfaite analogie avec l'acide naturel qu'ils n'ont pas hésité à le déclarer identique.

Ils ont trouvé à cette occasion que l'huile de pommes de terre ne produit pas d'acide valérique avec l'acide nitrique. Mais si l'on sature la liqueur acide par un alcali et qu'on la soumette à la distillation, on obtient une huile volatile, dont l'odeur rappelle celle des pommes, et qui paraît être composée de $C^{10}H^{20}O^{2}$, c'est-à-dire un aldéhyde valérique. Il paraît qu'ils n'ont pas pensé au nitrite amylique. Quand on mêle du bisulfate amylique avec une dissolution de bichromate potassique, on obtient une huile ou un aldéhyde analogue qui se transforme en acide valérique quand on chauffe la liqueur.

M. *Cahours* (1) a montré depuis que cet acide se forme aussi quand on verse de l'huile de pommes de terre goutte à goutte sur du noir de platine chauffé ; tout comme il se forme de l'acide acétique au moyen de l'alcool et de l'acide formique au moyen de l'esprit de bois.

M. *Apjohn* (2) a retiré une huile de l'eau-de-vie de blé qu'il a purifiée et déclarée identique avec l'huile de pommes de terre quant à ses propriétés et à sa composition. Je rappellerai à cette occasion que les analyses de M. *Mulder* sur une huile analogue tirée d'eau-de-vie de blé (Rapp 1838, p. 324. Éd. S.) ne s'accordent point avec ces vues.

Produits de la décomposition spontanée des matières végétales. — Parmi les derniers produits de la décomposition spontanée des corps organiques se range une masse noire ou brune, généralement pulvérulente, et dont le mélange avec de la terre porte le nom de terreau. Cette même masse, ou du moins une masse semblable quant à l'extérieur, peut également être produite par des décompositions d'une autre nature, telles que par l'influence des acides, des alcalis, par la distillation sèche poussée à un certain point auquel cas elle se trouve dans l'appareil distillatoire ; on la retrouve dans la suie, etc. Tous les essais qui ont été faits dans le but de reconnaître la nature des produits de ce genre tendent à prouver qu'ils sont très différents, quelle que soit l'analogie qu'ils présentent à la simple vue. Ils sont pour la plupart électro-négatifs, ils se combinent avec les alcalis et donnent naissance à des sels noirs ou bruns très foncés, incristallisables et très solubles. Mais nous ne connaissons point encore le lien qui réunit ces acides noirs et presque insolubles. Plusieurs d'entre eux ont une capacité de saturation si faible en comparaison avec la quantité d'oxygène qu'ils renferment, que l'acide renferme 10, 12, 14 fois autant d'oxygène que la base. Cette circonstance ne parle évidemment

(1) Ann. de Chim. et de Phys., LXXV, 202.
(2) L. and E. Phil. Mag., XVII, 86.

pas en faveur d'une composition simple, en vertu de laquelle on les supposerait composés d'un seul oxyde d'un radical composé. L'acide thiomélanique, dont il a été question plus haut, p. 197, vient heureusement à notre secours pour nous aider à en donner une explication, car nous avons vu clairement qu'il doit ses propriétés d'acide faible, à un acide sulfurique copulé avec un corps organique noir dont la capacité de saturation détermine celle de la combinaison noire. Sous ce point de vue, on aurait quelque raison de supposer qu'un grand nombre de ces acides, pour ne pas dire tous, possèdent une composition analogue, avec cette différence toutefois que l'acide copulé aurait un radical organique. Mais ce n'est pas une tâche facile de prouver qu'une semblable composition existe en réalité, si le hasard ne fait pas connaître des faits qui viennent à notre secours à cet égard ; et nous ne pourrons pas juger du résultat de l'analyse avec sécurité tant que le radical de l'acide et de la copule possèdent des éléments de même nature.

J'ai mentionné dans le Rapport précédent, p. 190, quelques expériences de M. *Stein* sur un corps appartenant à cette classe d'acides, et quelques résultats généraux de M. *Mulder* sur le même sujet, et dont l'histoire détaillée était sous presse. Je donnerai un extrait d'une partie (1) de ses recherches qui a été publiée. Elle comprend les acides engendrés par l'influence catalytique des acides inorganiques sur le sucre à l'aide de la chaleur, ceux qui se trouvent dans le bois pourri et réduit en poudre, dans les tourbières, dans la terre arable, dans la suie, et ceux qui se forment par l'action de l'acide chlorhydrique sur la protéine. Je vais les passer en revue dans le même ordre que M. *Mulder* les a présentés.

M. *Malaguti*, comme l'on sait, a observé que lorsqu'on fait bouillir du sucre dans un acide étendu, il se colore peu à peu et produit un précipité noir composé d'un corps acide, soluble dans la potasse, et d'un autre corps qui n'est pas acide et qui est insoluble dans la potasse ; mais tous deux possèdent la même composition, savoir : $C^{30}H^{30}O^{15}$, d'après l'analyse de M. *Malaguti*. L'analyse de M. *Stein*, citée dans le Rapport précédent, s'écarte déjà de ce résultat, et M. *Mulder* a montré que cette réaction donne lieu à des corps très variés et dépendant de la différente concentration de la liqueur, de la température et de la durée de l'opération. Le corps insoluble est brun ou noir-brun. Dans les deux cas il s'en dissout une partie dans la potasse, tandis que l'autre partie ne se dissout pas. Il désigne les deux corps bruns par *ulmine* et *acide ulmique*, et les deux corps noirs par *humine* et *acide humique*. La différence qui existe entre leur composition est

(1) Bulletin des Sc. phys. et nat. en Néerlande, 1840, p. 1-102.

très simple. $C^{40}H^{32}O^{14}$ est l'ulmine, et $C^{40}H^{28}O^{12}$ est l'acide ulmique: la première renferme par conséquent les éléments de deux atomes d'eau de plus. L'humine est $C^{40}H^{30}O^{15}$, et l'acide humique $C^{40}H^{24}O^{12}$: la première renferme par conséquent les éléments de 3 atomes d'eau de plus que la seconde, et en même temps 2 équivalents d'hydrogène de moins que l'acide ulmique.

Les acides inorganiques produisent par leur réaction encore deux autres acides outre les acides déjà nommés; l'un d'eux a été découvert par M. *Péligot;* et désigné par lui par acide kalisaccharique (Rapport de 1839, p. 434, Éd. S.); son nom a été changé depuis en *acide glucique*, et l'autre a été découvert par M. *Mulder*, qui l'a appelé acide *apoglucique*. Il se forme aussi une petite quantité d'acide formique, comme l'avait observé auparavant M. *Malaguti*, et le sucre restant qui n'est pas entièrement détruit a perdu la propriété de cristalliser et a passé à l'état de caramel.

ULMINE ET ACIDE ULMIQUE. — L'*ulmine* et l'*acide ulmique* s'obtiennent le plus abondamment en traitant le sucre par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique à +80°, ainsi sans que la liqueur entre en ébullition. On fait réagir par exemple 12 parties de sucre, 40 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique concentré. La liqueur se colore peu à peu, elle dépose des flocons bruns dont la quantité augmente de plus en plus. On peut cependant obtenir le même produit par une ébullition de courte durée. Ces flocons bruns séchés a +165° sont composés comme il suit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	65,30	40	65,65
Hydrogène. . .	4,30	32	4,28
Oxygène. . . .	30,40	14	30,07

Ceci s'accorde parfaitement, comme l'on voit, avec la composition de l'ulmine. Si l'on traite ces flocons par une dissolution de potasse, celle-ci en extrait de l'acide ulmique, on obtient une dissolution brun-noir foncé, et l'ulmine reste non dissoute et présente à l'analyse exactement la même composition que le mélange des deux corps avant d'avoir ajouté de la potasse.

En saturant la dissolution d'ulmate potassique par un excès d'acide chlorhydrique, on obtient l'acide qui se sépare en grumeaux bruns gélatineux, et la liqueur qui traverse le filtre est incolore. Pendant les lavages, l'acide commence à se dissoudre, l'eau qui passe est jaune, mais on peut de nouveau précipiter l'acide en rajoutant un acide ou un sel. Il y a quelques difficultés à obtenir l'acide parfaitement exempt de potasse, mais l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique se laissent enlever très-facilement par des lavages. Quand on le sèche il perd beaucoup d'eau, à 140° il est sec; mais en continuant à chauffer peu à peu jusqu'à 170°, il reparaît un peu d'eau, et à 195° il ne s'en dégage plus, et l'acide est anhydre. Si l'on élève la température au delà, il se forme de l'acide acétique

qui continue à se dégager à mesure que la température augmente (cette modification pourrait bien être due à ce que l'acide est un acide acétique copulé qui se sépare de la copule par la distillation, mais ce peut aussi être un produit de décomposition).

L'acide séché à 195° est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	68,95	40	68,98
Hydrogène. . .	4,25	28	3,94
Oxygène. . . .	26,82	12	27,08

Les résultats de cette analyse, pris isolément, ne suffiraient pas pour donner une idée de la composition de l'acide, mais l'analyse des sels vient les confirmer.

L'acide ulmique qui a été dissous dans l'ammoniaque retient une certaine quantité d'ammoniaque avec opiniâtreté, de sorte que lorsqu'on le sépare par les acides, le précipité renferme encore beaucoup d'ammoniaque. Lorsqu'on traite une dissolution d'ulmate ammonique neutre par des sels métalliques, on obtient des précipités qui sont des sels doubles d'un oxyde métallique et d'ammoniaque.

L'ulmate ammonique séché à 140° est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	64,75	40	64,23
Hydrogène. . .	5,06	36	4,74
Nitrogène. . .	3,97	2	3,72
Oxygène. . . .	26,22	13	27,31

$=N^2H^8O+C^{40}H^{28}O^{12}$. L'analyse du sel double d'oxyde ammonique et d'oxyde argentique s'accorde également bien avec la formule :

$$(N^2H^8O+C^{40}H^{28}O^{12})+(AgO+C^{40}H^{28}O^{12})$$

La formule de l'acide anhydre est par conséquent $C^{40}H^{28}O^{12}$, et celle de l'acide hydraté est $2H^2O+C^{40}H^{28}O^{12}$ qui à son tour est isomérique avec l'ulmine. D'un autre côté, il est également possible que l'acide hydraté soit $H^2O+C^{20}H^{14}O^6$ et que le sel ammonique et le sel double avec l'oxyde argentique soient des biulmates; car il serait bien singulier que le sel ammonique neutre de cet acide faible gardât toute la quantité d'ammoniaque à 140°, tandis que des sels ammoniques d'acides beaucoup plus forts seraient convertis en sels acides à une température beaucoup moins élevée. Quoi qu'il en soit, M. *Mulder* calcule pour l'acide ulmique la formule $C^{40}H^{28}O^{12}$, et lui attribue le poids atomique 4432,19.

Il est assez difficile de préparer des combinaisons avec cet acide, en proportions déterminées; la composition du sel cuivrique correspond au sel neutre de la formule indiquée, tandis que le sel plombique contient 4 atomes de base, et le sel barytique 2 at. de base sur trois atomes d'acide. L'ulmate ammonique, ainsi que les ulmates en général, perd de l'eau à 140°, quoique l'acide ne perde l'eau, qui probablement joue le rôle de

base, qu'au dessus de 170°. Quand on chauffe l'ulmate ammonique à 190° il se convertit en acide ulmique anhydre, et produit de l'acide acétique au-delà de 195°.

Humine et acide humique — Avant d'entrer dans les détails sur ces corps, je dirai quelques mots des expériences de M. *Mulder*, qui indiquent dans quelles circonstances se forme l'un ou l'autre d'entre eux. Ces expériences ont prouvé qu'un mélange de sucre, d'eau et d'acide porté à l'ébullition dans le vide, ne produit pas trace d'ulmine ni d'acide ulmique, quoiqu'il se colore vers la fin de l'opération : ceci ne provient point de l'absence d'oxygène, mais de l'absence de pression ; car si l'on opère l'ébullition dans une atmosphère d'hydrogène ou de nitrogène, il se produit de l'ulmine, de l'acide ulmique et de l'acide formique qui distille, mais pas trace d'humine ni d'acide humique. Ce sont donc ces premiers qui sont véritablement les produits de l'influence catalytique de l'acide sur le sucre. Mais si on les sépare du sucre restant, et qu'on les fasse bouillir dans un acide étendu et au contact de l'air, ils se convertissent en humine et acide humique. Ces derniers ont par conséquent une origine secondaire, due essentiellement au contact de l'air, circonstance qui explique en même temps la différence de composition qu'ils présentent avec les précédents.

Si l'on veut produire directement l'humine et l'acide humique, on n'a qu'à disposer son opération de manière que l'air ait un accès libre et abondant, pour que l'ulmine et l'acide ulmique se convertissent dès leur formation en humine et acide humique, et continuent à se transformer jusqu'au bout. La présence d'un acide plus fort accélère bien leur métamorphose, mais elle contribue en même temps à convertir l'acide humique en humine ; l'on fait bien pour cette raison d'ajouter de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui disparaît par l'ébullition.

Avec tout cela il est difficile d'opérer complétement la transformation, de sorte qu'on obtient le plus souvent un mélange des deux. Quand la transformation est achevée on extrait l'acide humique au moyen d'une dissolution de potasse caustique. On obtient un résidu d'humine qui après avoir été bien lavée a donné les nombres suivants par l'analyse élémentaire.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	64,67	40	64,44
Hydrogène. .	4,32	30	3,94
Oxygène. . .	31,01	15	31,62

L'acide humique isolé produit par sa combinaison avec l'ammoniaque un sel qui après avoir été séché à +140° se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	64,94	40	64,58
Hydrogène. .	4,53	32	4,22
Oxygène. . .		15	27,46
Nitrogène. .		2	3,74

Le sel argentique séché à 100° renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	49,05	40	49.36
Hydrogène. . . .	5,23	30	3,02
Oxygène.	24,58	15	24,21
Oxyde argentique.	23,14	1	23,41

En séchant ce sel à 140°, il perdit 6,83 p. 100 d'eau, ce qui correspond à 3 atomes d'eau. Il résulte de ces expériences que la formule de ces sels anhydres est :

$$N^2H^8O+C^{40}H^{24}O^{12} \text{ et } AgO+C^{40}H^{24}O^{12}$$

et que celle de l'acide hydraté est $3H^2O+C^{40}H^{24}O^{12}$, d'où l'on voit que ce dernier est isomérique avec l'humine.

Je dois cependant faire observer que les analyses de l'humine et des corps congénères ont donné un excès d'hydrogène, relativement à la formule, qui ne correspond pas à un excès d'oxygène, et qui par conséquent n'est pas dû à de l'eau ; les analyses s'accordent en effet mieux avec les résultats calculés d'après la formule $C^{40}H^{26}O^{12}$ pour l'acide humique et $C^{40}H^{32}O^{15}$ pour l'humine :

	Humine.		Humate argentique.	
	Atomes.	Calculé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	40	64.27	40	49,26
Hydrogène. . .	32	4,20	32	3,21
Oxygène. . . .	15	31,53	15	24,17
Oxyde argentique.			1	23,36

Une quantité de sucre donnée fournit $\frac{1}{6}$ de son poids environ de ces matières. Quant à ce qui concerne l'acide employé, il est de fait que la quantité plus ou moins grande influe sur la durée de l'opération, mais non pas sur la quantité de matière engendrée, en ce sens qu'une quantité plus considérable d'acide en accélère la formation sans en fournir davantage.

Les autres $\frac{5}{6}$ du sucre donnent naissance à de l'acide formique et deux autres acides, de l'acide glucique et apoglucique. L'acide glucique se forme par la décomposition du sucre, et l'acide apoglucique résulte de la modification de l'acide glucique sous l'influence de l'air.

Acide glucique.— Pour séparer ces deux acides, on sature la liqueur brune par du carbonate calcique, lorsqu'elle ne produit plus de précipité par l'ébullition. On cesse d'ajouter du carbonate calcique quand il n'y a plus d'effervescence, mais la liqueur garde une réaction acide. On filtre, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et, en mêlant le résidu avec de l'alcool, on dissout le glucate calcique, tandis que l'apoglucate calcique ne se dissout pas et reste sous forme d'un magma brun. On décolore la liqueur alcoolique en la faisant bouillir avec du charbon animal. Elle ren-

ferme du biglucate calcique et du caramel, si une partie du sucre a échappé à l'influence catalytique. On l'évapore à siccité, on dissout le résidu dans l'eau, et on précipite par le sous-acétate plombique. On lave le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, et l'on obtient l'acide glucique libre qu'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et qui, en se desséchant à l'air, se réduit en une masse blanche, qui a une saveur acide et qui se dissout aisément dans l'eau et l'alcool. Quand on fait bouillir la dissolution aqueuse d'acide glucique au contact de l'air, elle se colore peu à peu et passe à l'état d'acide apoglucique. Cette métamorphose s'opère plus rapidement quand on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Les acides concentrés le convertissent en humine et acide humique, mais les acides étendus sont sans action. Il se combine avec les bases et produit des sels particuliers qui sont pour la plupart solubles; mais les sels neutres se colorent à l'air et donnent naissance à de l'acide apoglucique. M. *Mulder* n'a étudié que le sel calcique. L'acide glucique décompose le carbonate calcique avec effervescence jusqu'à ce qu'il se soit formé du biglucate calcique. Ce sel produit par l'évaporation une masse gluante, épaisse, qui cristallise peu à peu et durcit. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool. Si l'on ajoute à la dissolution de ce sel une quantité d'hydrate calcique pas tout-à-fait suffisante pour saturer la moitié de l'acide qui est libre, il se dissout, et, quand on y verse de l'alcool, le sel neutre se précipite. Il se sépare sous forme d'une gelée incolore qu'on doit avoir soin de laver dans de l'eau exempte d'acide carbonique, car elle se carbonate avec la plus grande facilité, et se convertit en un mélange du sel acide avec du carbonate calcique, qui est soluble dans l'alcool, et que ce dernier entraîne avec lui. Elle jaunit un peu sous l'influence de l'air par la formation d'une petite quantité d'apoglucate, mais cette altération n'a plus lieu une fois qu'elle est bien sèche. Si l'eau dans laquelle on la dissout renferme la plus petite trace d'acide carbonique, on obtient une dissolution trouble semblable à du sous-acétate plombique qu'on étend avec de l'eau, qui contient un peu d'acide carbonique. Sa dissolution est précipitée par le sous-acétate plombique, le nitrate mercureux et le nitrate argentique, mais point par les sels neutres de cuivre, de fer ou de baryte.

L'analyse de cette gelée séchée à 100° donna :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	38,42	16	38,55
Hydrogène. . .	4,46	22	4,33
Oxygène. . . .	33,90	11	34,67
Chaux.	23,22	2	22,45

M. *Mulder* en conclut que l'acide est formé de $C^8H^{10}O^5$, et que ce sel calcique renferme $2(CaO + C^8H^{10}O^5) + H^2O$.

M. *Péligot* a analysé le précipité produit par le sous-acétate plombique

et lui a donné la formule $6PbO + C^{24}H^{30}O^{15}$, qui se réduit à $2PbO + C^{8}H^{10}O^{5}$, et qui s'accorde avec l'opinion de M. *Mulder* sur la composition de l'acide; elle montre en même temps que le précipité est un sel basique dont la composition est très-vraisemblable. L'analyse de M. *Péligot* avait donné un excès d'hydrogène de 0,4 p. 100 et un excès d'oxygène à peu près correspondant sur les résultats du calcul, d'où il est évident que le sel qu'il a analysé renfermait de l'humidité. (Voy. Rapport 1839, p. 346, Éd. S.)

M. *Mulder* explique la formation de cet acide de la manière suivante : Quand on retranche de

2 at. de sucre de canne cristallisé	=	24C + 44H + 22O
7 at. d'eau	=	14H + 7O
Il reste 3 at. d'acide glucique	=	24C + 30H + 15O

On peut donc supposer que, sous l'influence de la force catalytique, 11 at. de sucre de canne anhydre $C^{6}H^{10}O^{5} \times 11 = 66C + 110H + 55O$, donnent naissance à :

3 at. d'acide glucique	=	24C + 30H + 15O
1 at. d'ulmine	=	40C + 32H + 14O
1 at. d'acide formique	=	2C + 2H + 3O
23 at. d'eau	=	46H + 23O
	=	66C + 110H + 55O

La formation de l'humine et de l'acide apoglucique est due à l'action de l'air qui produit 1 at. d'acide apoglucique et 1 at. d'humine; mais ce calcul ne s'accorde pas très-bien avec la quantité d'humine et d'ulmine qu'on obtient, et qui serait, d'après ce calcul, plus du double de ce qu'elle est en réalité.

Acide apoglucique. — L'*acide apoglucique* se trouve dans le précipité brun qui reste après avoir extrait le gluoate calcique par l'alcool. Ce résidu brun est de l'apoglucate calcique mélangé avec un peu de gypse dont on le sépare facilement par une petite quantité d'eau qui dissout l'apoglucate sans dissoudre le gypse. On décante la dissolution, on rajoute de l'eau et l'on précipite par l'acétate plombique. On décompose le précipité brun par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore la liqueur filtrée et brune jusqu'à siccité. L'acide apoglucique est une masse amorphe d'un beau brun, qui n'attire pas l'humidité de l'air et qui se décompose par la distillation sèche sans se boursoufler. Il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, qui ne le précipite pas de sa dissolution aqueuse, et insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique le détruit, ainsi que l'acide nitrique qui le convertit en acide oxalique. Il produit des sels très-solubles avec la potasse, la soude, la chaux, l'ammoniaque et la baryte; leur dissolution est rouge-foncé. Avec les sels

plombique, argentique et cuivrique il produit des précipités bruns dont les deux premiers se redissolvent considérablement par les lavages.

Voici les résultats numériques des analyses :

	Acide séché à 120°.			Sel calcique séché à 130°.			Sel plombique séché à 138°.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	54,10	18	54,74	49,87	18	49,90	36,77	18	37,36
Hydrogène. . .	5,42	22	5,46	4,75	20	4,53	3,10	18	3,06
Oxygène. . . .	40,48	10	39,80	32,33	9	32,65	21,47	8	21,72
Base.	—	—	—	13,05	1	12,92	38,66	1	37,38

L'analyse du sel plombique montre que la formule de l'acide anhydre est $C^{18}H^{18}O^{8}$, que l'acide libre renferme 2 atomes d'eau et que le sel calcique renferme 1 atome d'eau.

On pourrait croire, d'après les multiples de l'oxygène de l'acide, que l'acide apoglucique est un acide glucique copulé, composé de $C^{8}H^{10}O^{5}$ + $C^{10}H^{8}O^{3}$ dont la copule résulte de 2 atomes d'acide glucique qui ont absorbé 11 atomes d'oxygène de l'air et qui ont abandonné 6 atomes d'acide carbonique et 6 atomes d'eau.

M. *Mulder* n'a étudié plus particulièrement que le sel calcique de cet acide. Il présente une masse amorphe facile à pulvériser, très-soluble dans l'eau et avec une belle couleur brune, et insoluble dans l'alcool. Le charbon animal le précipite entièrement de sa dissolution dans l'eau. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans sa dissolution aqueuse, il se forme un précipité brun qui paraît être analogue à celui qui se produit en traitant l'acide humique par le chlore. La liqueur devient incolore et renferme de l'acide formique.

TOURBE, TERREAU ET TERRE. — M. *Mulder* a appliqué ensuite les connaissances acquises par ces expériences, à une comparaison entre les produits de la décomposition du sucre et ceux de la destruction des matières végétales par la pourriture.

Il conclut d'une manière générale qu'il se forme de l'ulmine et de l'acide ulmique, quand l'excès de l'air est intercepté, et que ces derniers se convertissent plus tard sous l'influence de l'air en humine et acide humique.

Il traita une tourbe brun-clair et légère de la Frise par l'alcool, et, quand celui-ci avait extrait autant de produits résineux que possible, il la traita par du carbonate sodique pour en extraire toutes les parties solubles dans ce dissolvant. Le résidu renferma de l'ulmine et des débris de végétaux non altérés, formant un mélange qu'on ne peut pas soumettre à un examen plus approfondi. L'acide ulmique précipité de la dissolution sodique partageait toutes les propriétés de celui auquel le

sucre donne naissance, mais il ne supportait pas une température supérieure à 140° sans se décomposer, et produisait alors de l'acide formique et de l'eau, ce qui n'a lieu qu'à 195° avec l'acide ulmique tiré du sucre. L'analyse de l'acide séché à 140° conduisit à la formule $C^{40}H^{36}O^{16}$, qui suppose 2 atomes d'eau de plus que l'acide ulmique du sucre.

L'analyse du sel ammonique séché à 140° donna les nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	61,45	40	61,35
Hydrogène. . . .	4,92	40	5,01
Nitrogène.	3,04	2	3,35
Oxygène.	30,61	15	30,90

$= N^2H^8O + C^{40}H^{28}O^{12} + 2H^2O$. On voit que les 2 atomes d'eau qui se trouvent en sus dans l'acide, se retrouvent aussi dans le sel ammonique. M. *Mulder* le regarde comme un sel hydraté. Mais comme toute chose a une cause, il faut aussi que la propriété de l'acide ulmique de la tourbe de ne pas perdre 2 atomes d'eau à une température où l'acide ulmique du sucre les abandonne, et de se décomposer à une température inférieure de 55° à celle où ce dernier se décompose, ait une cause ; or, la cause qui se présente la première à notre imagination est de supposer que les éléments de cette eau appartiennent à l'acide ulmique de la tourbe dont la formule deviendrait $C^{40}H^{36}O^{16}$.

Le sel ammonique est dès lors également anhydre à + 140° comme l'est celui de l'acide ulmique du sucre.

Il se procura de l'acide humique d'une tourbe noire tirée du lac d'Harlem, en la traitant de la même manière qu'il avait traité la tourbe brun-clair pour en tirer l'acide ulmique.

Il possède les caractères extérieurs de l'acide humique du sucre, mais il en diffère en ce qu'il renferme de l'ammoniaque. L'acide dissous dans le carbonate sodique et précipité par l'acide chlorhydrique renferme 1 équivalent d'ammoniaque sur 1 atome d'acide humique. Il ne perd que de l'eau quand on le chauffe à 140°. A une température supérieure, et jusqu'à 180°, il produit de l'ammoniaque, et aux environs de 195° il se dégage de l'acide acétique. L'analyse de cet acide séché à 140° donna :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	60,15	40	60,28
Hydrogène . . .	4,74	38	4,68
Nitrogène . . .	3,61	2	3,49
Oxygène. . . .	31,55	16	31,55

M. *Mulder* déduit de ces nombres la formule $N^2H^8O + C^{40}H^{24}O^{12} + 3H^2O$. Mais en vertu de la même raison citée plus haut, on pourrait regarder cette eau comme faisant partie de l'acide même. Sa formule serait alors $C^{40}H^{30}O^{15}$, et il aurait la même composition que l'humine.

Une masse pourrie et pulvérulente tirée d'un vieux salix alba produisit, après avoir été traité par l'eau et l'alcool puis par du carbonate sodique, une dissolution dans laquelle l'acide chlorhydrique précipita un acide qui lavé et séché à + 140° et exposé ensuite à une température supérieure ne s'altéra pas au-dessous de 180°, mais qui produisit de l'eau et beaucoup d'acide acétique au delà de 165°.

L'analyse du sel ammonique séché à + 140° conduisit à la formule $N^2H^8O + C^{40}H^{32}O^{16}$, qui suppose les éléments de 4 atomes d'eau de plus que l'acide humique du sucre n'en renferme, et 1 atome d'eau de plus que l'acide humique de la tourbe.

Quand on fait digérer ce corps avec de l'hydrate potassique, il se dégage un peu d'ammoniaque ; et si, après une digestion de 12 heures, on traite par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité qui lavé et séché à 140° et analysé conduit à la formule $N^2H^8O + 2C^{40}H^{30}O^{15}$, qui est celle du bihumate ammonique de la tourbe.

Si, au contraire, on le dissout dans du carbonate sodique et qu'on précipite par l'acide chlorhydrique, on a du sel ammoniac dans la liqueur et un précipité gélatineux brun qui se dissout considérablement pendant les lavages. L'analyse du sel séché à 140° conduisit à la formule $N^2H^8O + 2C^{40}H^{24}O^{12}$ qui est évidemment celle du biulmate ammonique.

M. *Mulder* passe ensuite à l'examen de la terre des champs et des jardins. Ici il y a encore plus de difficulté de se procurer des produits purs. Il les fit bouillir avec de l'alcool, puis avec de l'eau, et les traita ensuite par du carbonate sodique pour en extraire les acides qu'il précipita par l'acide chlorhydrique. Il lava ces derniers plusieurs fois à l'eau froide, malgré la perte qu'occasionnaient les lavages, il les sécha et les fit bouillir de rechef avec de l'alcool pour enlever les dernières traces d'acide crénique et apocrénique, puis il les sécha à 140° et les analysa. Tous se trouvèrent être des combinaisons ammoniques. Je n'entrerai pas dans les détails des analyses, mais je me bornerai à indiquer les résultats :

Tiré de la terre d'une plantation d'arbres fruitiers.	$= N^2H^8O + C^{40}H^{40}O^{11}$
Le même après avoir été dissous dans l'ammoniaque et évaporé à siccité.	$= 2N^2H^8O + C^{40}H^{24}O^{14}$
Tiré de la terre d'un jardin potager . . .	$= N^2H^8O + C^{40}H^{30}O^{15}$
— — d'une prairie (à + 195°). .	$= 2N^2H^8O + C^{40}H^{28}O^{14}$
— — d'une plantation de chênes.	$= N^2H^8O + C^{40}H^{34}O^{17}$

La terre d'une planche d'artichauts donna un résultat qui ne put pas servir à l'analyse parce qu'il renfermait 27 1/2 p. 100 de bases fixes dont on ne pouvait pas le délivrer. Ces ulmates et humates natifs, et surtout le premier, se distinguent des ulmates et humates artificiels, en ce qu'ils

sont solubles dans l'acétate potassique, tandis que les derniers ne s'y dissolvent pas. La dernière modification qui renferme évidemment de l'acide humique y est également insoluble.

Ces analyses prouvent que les terres fertiles renferment des combinaisons d'ammoniaque avec des acides, qui correspondent à celles des acides humiques et ulmiques, en ce qu'elles renferment toutes 40 atomes de carbone ; mais l'hydrogène et l'oxygène sont variables, soit dans les proportions convenables pour former l'eau, soit de manière que l'oxygène où l'hydrogène soit en excès. Ces variétés ne sont peut-être point en grand nombre, cependant ce dernier n'est pas encore connu, et il nous paraîtra beaucoup plus considérable qu'il n'est en réalité, tant que nos connaissances ne nous permettront pas d'arriver à un résultat plus précis ; car la terre renferme, selon toute probabilité, toutes ces variétés plus ou moins mélangées, qui conduisent par l'analyse à un résultat apparent égal, quant aux 40 atomes de carbone, mais qui présentent des différences continuelles entre l'hydrogène et l'oxygène, suivant la proportion des acides qui concourent à former le mélange de ces combinaisons ammoniques.

On peut donc se demander si, dans certaines occasions où 2 atomes d'ammoniaque paraissent combinés avec 40 atomes de carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, la moitié de cette ammoniaque ne fait point partie de l'acide sous forme de nitrogène et d'hydrogène.

ACIDE HUMIQUE DE LA SUIE. — On sait que M. *Braconnot* (Rapport 1827) retira de la suie un corps acide qu'il compara avec l'acide humique et auquel il donna ce nom. M. *Mulder* a fait bouillir de la suie, d'abord avec de l'eau, puis avec du carbonate sodique ; il a précipité l'acide par l'acide chlorhydrique, il l'a lavé à l'eau malgré sa solubilité, l'a séché et l'a fait bouillir avec de l'alcool qui dissolvait de l'humate ammonique et des huiles empyreumatiques qui lui donnaient de l'odeur : il l'a ensuite séché à 140°. Quand on chauffe cet acide dans l'air libre, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire. A 210° il produit de l'ammoniaque et de la naphtaline, et se détruit. L'analyse élémentaire conduisit à la formule $C^{50}H^{48}N^{4}O^{14}$, que M. *Mulder* représente par $2N^{2}H^{8}O + C^{40}H^{24}O^{12} + C^{10}H^{8}$. Le dernier terme de cette formule est 1 atome de naphtaline. Cette combinaison serait, par conséquent, un sel basique de naphtal-humate ammonique. Il serait cependant plus vraisemblable de supposer un acide de la forme $C^{20}H^{12}O^{6}$, dont 2 atomes seraient combinés avec 1 atome de naphtaline et satureraient 2 atomes de base, si toutefois l'un des équivalents d'ammoniaque ne fait pas partie des éléments de l'acide, ce qui pourrait bien avoir lieu ; car, une fois que cet acide a dégagé de l'ammoniaque par le traitement avec la potasse caustique, il recommence à en dégager une seconde fois quand on le traite par une lessive de potasse plus concentrée : ce qui tendrait à

prouver qu'il y a plutôt formation d'ammoniaque sous l'influence de la potasse, qu'expulsion d'ammoniaque toute formée.

ACIDE HUMIQUE DE LA PROTÉINE TRAITÉE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.— Nous avons mentionné dans le Rapport 1839 (p. 616. Éd. S.) que l'acide chlorhydrique concentré convertit la protéine en humine et acide humique. L'analyse de cet acide montra que c'est de l'humate ammonique $= N^2H^8O + C^{40}H^{24}O^{12}$, parfaitement identique à celui du sucre.

M. *Mulder* a fait quelques comparaisons intéressantes sur les réactions différentes que les acides puissants, les alcalis concentrés, les sels, etc., produisent sur ces combinaisons, et a donné une idée du rôle qu'elles jouent peut-être dans la nutrition des végétaux; mais, pour ne pas m'étendre trop sur ce sujet, je renverrai, pour plus de détails, au Mémoire original.

ACIDE CHLORO-HUMIQUE. — Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'ulmine, de l'acide ulmique, de l'humine ou de l'acide humique, il se produit de l'acide chlorhydrique dans l'eau; ces corps changent de couleur et se convertissent en une poudre brun-rouge, qui est la même pour tous; cette poudre est un acide chloré très-peu soluble dans l'eau. La liqueur renferme, après l'opération, de l'acide chlorhydrique et une petite quantité du nouvel acide dissous. Cette transformation s'opère plus rapidement quand on expose de l'ulmate ou de l'humate potassique à un courant de chlore. L'acide chloro-humique filtré, lavé et séché, est brun-foncé et donne une poudre jaune-rouge. Il est sans odeur, soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. L'eau ne précipite pas sa dissolution alcoolique; les acides étendus ne l'altèrent pas; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et produit une dissolution brune d'où l'eau précipite des flocons bruns.

Les alcalis étendus se combinent avec l'acide chloro-humique, et forment des sels particuliers qui donnent des dissolutions brunes; mais, quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique concentrée, il se décompose, et l'acide chlorhydrique précipite de l'acide humique de la dissolution.

L'analyse de l'acide séché à 155° donna les nombres suivants :

	Trouvé.	Acide.	Calculé.
Carbone. . .	53,41	32	52,75
Hydrogène . .	3,49	24	3,23
Chlore. . . .	10,74	2	9,54
Oxygène. . .	32,36	16	34,48

$= C^{32}H^{24}Cl^2O^{16}$.

M. *Mulder* a aussi analysé l'acide séché à 100° $= H^2O + C^{32}H^{24}Cl^2O^{16}$, et le sel barytique $= BaO + C^{32}H^{24}Cl^2O^{16} + H^2O$.

M. *Mulder* observe que la formation de cette combinaison chlorée n'est pas due à une substitution du chlore à l'hydrogène, car les nombres relatifs d'atomes d'hydrogène et de carbone restent intacts; mais que l'eau se décompose et que 2 atomes de chlore et 4 atomes d'oxygène s'ajoutent aux éléments de l'acide, tandis que 4 équivalents d'acide chlorhydrique se forment dans la liqueur. Cette réaction est mise en évidence par les formules suivantes : aux $\frac{4}{5}$ d'un atome d'humine ($= C^{40}H^{30}O^{15}$);

$$\begin{array}{lr} \text{c'est-à-dire à } 32C + 24H + 12O & \\ \text{s'ajoutent} & 4O + 2Cl \\ \hline & 32C + 24H + 16O + 2Cl \end{array}$$

Cette manière d'exposer cette réaction est d'un intérêt d'autant plus grand, qu'elle est une preuve évidente que les combinaisons chlorées complexes dépendent d'une autre cause que de la circonstance que le chlore y remplace l'hydrogène et y joue le même rôle, comme le supposent les partisans de la théorie des substitutions.

En faisant passer un courant de chlore dans l'humate ammonique de la tourbe on obtient une combinaison analogue mais d'une couleur plus foncée, qui, séchée à +120°, se compose de $C^{32}H^{28}Cl^{4}O^{18}$; M. *Mulder* l'a appelée acide *bichlorohumique*.

Lorsqu'on traite par le chlore la combinaison $N^{2}H^{8}O + C^{40}H^{40}O^{17}$ tirée de la terre d'un verger (voyez p. 222), on obtient encore une nouvelle combinaison que M. *Mulder* a désignée par acide *sesquichlorohumique* et qui se compose de $C^{64}H^{54}Cl^{6}O^{35} = 3H^{2}O + 2\,(C^{32}H^{24}O^{18}Cl^{3})$; elle renferme moins de chlore qu'il n'y a eu d'hydrogène enlevé.

ACIDE NITROHUMIQUE. —L'ulmine, l'acide ulmique, l'humine et l'acide humique éprouvent une décomposition par l'acide nitrique d'une force moyenne, qui donne pour tous le même produit. L'acide nitrique se décompose avec dégagement d'oxyde nitrique, et si l'on chauffe légèrement il convertit ces corps en quelques instants en une poudre couleur de rouille. Si l'on prolonge l'action de l'acide nitrique, cette poudre disparaît peu à peu; il y a un violent dégagement de gaz, et l'on obtient finalement de l'acide oxalique, du nitrate ammonique et de l'acide formique.

M. *Mulder* a désigné cette poudre couleur de rouille par le nom d'*acide nitrohumique*. Elle brûle difficilement, elle se dissout dans l'eau et l'alcool; elle est insoluble dans l'éther, elle rougit le papier de tournesol; l'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge-sang, et l'eau la précipite partiellement de cette dissolution. Elle se combine avec les alcalis et donne lieu à des sels qui se dissolvent dans l'eau avec une couleur rouge de sang, et qui donnent des précipités gélatineux et brun-rouge avec les sels métalliques. Quand on la fait bouillir avec de l'hydrate potas-

sique concentré, elle dégage de l'ammoniaque, et les acides précipitent de l'acide humique de la dissolution.

L'analyse de l'acide séché à 120° donne les nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	55,45	48	54,98
Hydrogène. .	5,49	38	5,37
Nitrogène. . .	2,98	2	2,67
Oxygène. . .	38,10	26	38,98

L'analyse du sel ammonique séché à 120° conduisit à la formule $2N^2H^8O + C^{48}H^{32}N^2O^{26}$, et celle du sel plombique conduisit à la formule $4PbO + C^{48}H^{32}N^2O^{26}$. Le sel ammonique semble indiquer la présence d'un acide copulé qui renferme 2 atomes d'acide ; et comme il ne renferme pas plus de 1 atome d'acide nitrique, il est très-possible qu'il s'y trouve l'acide copulé de l'acide humique lui-même, d'où il résulterait un acide double. Le sel plombique est alors un sel basique. M. *Mulder* croit que l'acide, ainsi que ses sels, renferme 2 atomes d'eau, qu'on ne peut pas chasser parce qu'ils se décomposent tout à la fois à une certaine température.

En traitant l'acide humique par de l'acide nitrique concentré, il obtint une poudre brune qui produisit à l'analyse 53,71 de carbone, 3,44 d'hydrogène, 50,2 de nitrogène et 37,83 d'oxygène ; elle renfermait par conséquent 4 atomes de nitrogène. Il n'a pas poursuivi ce sujet.

Les différentes espèces d'humines natives donnèrent lieu à un acide nitro-humique de la même composition que celui que nous venons de décrire; il est moins soluble et résiste plus longtemps à l'action décomposante del'acide nitrique que celui de l'humine tiré du sucre.

M. *Mulder* a montré en outre que lorsqu'on traite à chaud l'ulmine et l'acide ulmique par des acides d'une concentration moyenne, ils se convertissent en humine et acide humique; et que, si l'on prolonge la réaction, ils finissent par se réduire en un corps noir tout à fait insoluble, en dégageant de l'acide formique.

On obtient le même corps avec l'hydrate potassique, en ayant soin de ne pas chauffer jusqu'à la fusion. Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	70,94	34	70,99
Hydrogène. .	4,50	26	4,43
Oxygène . .	24,56	9	24,58

$= C^{34}H^{26}O^9$. Il brûle difficilement. Le chlore est sans action sur lui. L'acide nitrique exerce une action très-lente et le convertit en acide nitro-humique. En prolongeant l'action de l'hydrate potassique à une température toujours croissante, on obtient des corps noirs dont la composition peut être représentée par $C^{34}H^{20}O^6$, $C^{34}H^{14}O^3$, ce qui prouve que l'hydrogène et l'oxygène diminuent continuellement par équivalents égaux.

Ce beau travail de M. *Mulder* a ouvert un nouveau champ de recher-

ches de la plus haute importance, soit parce qu'il a été peu exploré, soit parce qu'il peut devenir d'un grand avantage pour l'agriculture rationnelle. Plus un sujet présente de difficultés dans l'exécution et exige de persévérance, tout en ne promettant aucun résultat brillant et éclatant qui puisse flatter la vanité d'un chercheur de bonne fortune en fait de science, plus on doit estimer l'investigateur qui, sans autre motif que celui de pénétrer bien avant dans les mystères de la science, se soumet à un travail aussi pénible, et n'épargne aucune peine pour arriver à des résultats clairs. Il reste encore beaucoup à faire, plus peut-être qu'il n'a été fait jusqu'ici, et c'est d'une exécution lente et compliquée, mais les résultats seront importants et la science en sera reconnaissante.

ACIDE HUMIQUE NOIR OBTENU PAR LA SCIURE DE BOIS ET L'HYDRATE POTASSIQUE. — M. *Péligot* (1) a étudié quelques combinaisons de même espèce qu'on obtient en traitant la sciure de bois à une température élevée par l'hydrate potassique. Il se forme dans cette réaction des combinaisons qui correspondent à l'acide ulmique et à l'acide humique, mais qui ont une composition différente; nous les désignerons dans la suite par *acide lignulmique* et *acide lignhumique*. M. *Péligot* n'a pas donné de nom au premier, et a appelé le second acide ulmique.

Acide lignulmique. On se procure cet acide en mélangeant de la sciure de bois, légèrement humectée, avec la moitié de son poids d'hydrate potassique, et chauffant en agitant continuellement jusqu'à une température voisine de celle où le bois commence à brunir. En reprenant par l'eau la masse refroidie, on obtient une dissolution brune et une grande partie de la sciure de bois inaltérée. L'acide chlorhydrique précipite de cette dissolution un acide en flocons jaunes, qui est l'acide lignulmique ; et si l'on distille la liqueur après l'avoir filtrée, on obtient de l'acide formique.

Cet acide brun-jaune n'a pas été étudié plus spécialement, parce que M. *Péligot* supposait que ce pouvait être un mélange ; mais son analyse a donné 65,8 de carbone, 6,5 d'hydrogène et 28,9 d'oxygène. Il renferme par conséquent plus d'hydrogène que l'acide sacchulmique.

On obtient l'acide *lignhumique* en chauffant des parties égales d'hydrate potassique et de sciure de bois dans un vase de métal, et agitant sans discontinuer. La masse se ramollit, se boursoufle beaucoup, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le boursouflement ait cessé ; mais il vaut mieux continuer jusqu'à ce que l'acide humique commence à se décomposer dans l'alcali, pour être sûr qu'il n'y reste plus d'acide ulmique.

On reprend ensuite la masse par l'eau. La dissolution est brun-noir et produit un précipité noir par l'acide chlorhydrique, qu'on lave bien, et qui est l'acide lignhumique. Les réactions qu'il donne avec les alcalis et

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 208.

les sels métalliques le rapprochent de l'acide sacchhumique ; mais il en diffère par sa composition, et en ce qu'il est assez soluble dans l'alcool. M. *Péligot* a fait six analyses de l'acide séché à 120°, qui s'accordent bien entre elles.

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	72,3	27	72,3
Hydrogène. . .	6,0	28	6,1
Oxygène. . . .	21,7	6	21,6

L'analyse des sels potassique et argentique a conduit aux formules suivantes :

$$KO + C^{27}H^{28}O^6$$
$$AgO + C^{27}H^{28}O^6$$

En traitant le mélange de potasse et de sciure de bois dans un appareil distillatoire placé sur un bain de 5 livres de mercure maintenu en ébullition non interrompue, on obtient dans le récipient, outre l'eau, de l'esprit de bois. Le résidu est en entier soluble dans l'eau ; l'acide humique qu'on précipite de cette dissolution renferme de l'huile empyreumatique, et la liqueur contient ensuite de l'acide formique et de l'acide oxalique.

NAPHTE. — MM. *Pelletier* et *Walter* (1) ont examiné le naphte d'Amiano. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il a une pesanteur spécifique de 0,84, il bout à 130° et contient 86,77 de carbone et 13,17 d'hydrogène. Il est composé du mélange de plusieurs huiles qui ont une composition presque identique, mais dont la densité de la vapeur et les poids atomiques sont très-différents, ainsi que les points d'ébullition. Elles se mélangent ensemble par la distillation et renferment de la paraffine en dissolution, qui finit par passer, par une distillation ménagée, sous forme d'une masse butyreuse qu'on peut séparer et purifier.

En distillant du naphte jusqu'à ce que le point d'ébullition soit à 270°, et redistillant le produit plusieurs fois de suite, en ayant soin de ne distiller jamais que le premier tiers de la quantité employée, on finit par obtenir une huile qui bout à 85°, et dont le point d'ébullition monte jusqu'à 88°. Cette huile est incolore, très-fluide ; la densité de sa vapeur est 3,3, et elle est composée de 86,1 de carbone et 13,8 d'hydrogène.

En soumettant tous les résidus de ces distillations à de nouvelles distillations fractionnées, on obtient des huiles dont le point d'ébullition est de plus en plus élevé.

Point d'ébullition.	Densité de la vapeur.	Carbone.	Hydrogène.
100° — 115°	3,7	86,5	13,4
115° — 120°	3,8	85,8	13,4
120° — 130°	5 9	87,0	13,3
140° — 145°	4,1	86,7	13,4

(1) Journ. de Pharm., xxv, 549.

Le rapport entre le carbone et l'hydrogène reste encore à peu près le même pour des huiles dont le point d'ébullition est encore plus élevé.

En traitant ces huiles par l'acide sulfurique, ce dernier se colore en rouge, et sépare des huiles incolores, qui ne communiquent plus de couleur à l'acide sulfurique par un nouveau traitement. On les distilla ensuite sur de l'acide phosphorique anhydre. Voici les résultats des analyses de ces huiles après ces opérations.

Point d'ébullition.	Densité de la vapeur.	Carbone.	Hydrogène.
90°	3,42	86,5	13,8
115°	4, 0	85,7	14,6
165° — 170°	4, 9	86,5	13,4
190°	5, 3	86,7	13,2
190° — 220°	6, 0	87,2	13,5

Ils envisagèrent les huiles dont le point d'ébullition est plus élevé comme n'étant pas exemptes de paraffine, et croient qu'elles sont un mélange de trois huiles distinctes, auxquelles ils ont donné les noms de *naphte*, *naphtène* et *naphtol*.

Le *naphte* est l'huile qui bout à 90°; elle est parfaitement la même que celle qui bout à 85° — 88° et qui n'a pas été traitée par l'acide sulfurique. MM. *Pelletier* et *Walter* supposent que cette dernière renferme une huile plus volatile qui peut se combiner avec l'acide sulfurique, et dont la présence est la cause du point d'ébullition inférieur.

L'analyse de cette huile produisit 86,8 de carbone et 13,2 d'hydrogène, ce qui correspond à la formule $C^{14}H^{26}$.

En supposant que ces 40 volumes sont condensés en 10 volumes dans la combinaison, on aura 3,39 pour la densité calculée. On aurait dès-lors toute raison de croire qu'on ne peut pas priver entièrement le naphte du naphtène par la distillation, et que c'est la présence de ce dernier qui élève le point d'ébullition de 88° à 90° et qui augmente la densité de la vapeur de 3,39 à 3,42.

L'acide sulfurique concentré détruit le naphte à l'aide de la chaleur. La réaction de l'acide sulfurique anhydre est si violente qu'elle occasionne l'inflammation du naphte. L'acide nitrique ne le décompose que très-lentement; on est obligé d'opérer dans un appareil distillatoire, d'entretenir l'ébullition pendant plusieurs jours, et de cohober le produit à mesure. L'acide qu'on obtient de cette manière ressemble beaucoup à l'acide ampélique de M. *Laurent*. Le naphte absorbe le chlore à l'aide de la chaleur et se convertit en un corps oléagineux, visqueux et jaune, qui brûle difficilement en répandant une odeur d'acide chlorhydrique et de raifort; il se décompose par la distillation sèche; il est insoluble dans l'eau, et ne se combine ni avec les acides ni avec les alcalis.

L'acide nitrique l'attaque très-lentement et semble produire le même acide que le bitume-naphte. Il produit un composé analogue avec le brôme à l'aide d'une douce chaleur. L'iode ne fait que s'y dissoudre et se dépose par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud sous forme cristalline. On peut néanmoins obtenir la combinaison de brome et celle d'iode en traitant la combinaison de chlore par le bromure ou l'iodure potassique ; il y a échange de chlore contre du brome ou de l'iode. Ces combinaisons ressemblent, du reste, parfaitement à celles du chlore.

Le *naphtène* bout à 115° ; il est moins fluide que le précédent, mais il lui ressemble quant à ses propriétés. Il renferme 85,7 de carbone et 14,6 d'hydrogène, ce qui correspond à la formule $C^{10}H^{12}$. La densité de sa vapeur est 3,92, en supposant que 48 volumes soient condensés en 12 volumes.

On a essayé de combiner le naphtène avec le fluor ; mais on n'a pas obtenu de produit renfermant du fluor.

Le *naphtol* bout à 190° et se compose de 86,7 de carbone et 13,2 d'hydrogène, ce qui s'approche assez de la formule $C^{24}H^{44}$, d'où l'on calcule la densité de la vapeur à 5,6. Il produit par sa réaction avec l'acide nitrique, outre l'acide nommé plus haut, une matière résineuse.

Ces expériences sont d'un grand mérite ; mais elles ne sont cependant pas satisfaisantes, en ce sens qu'on ne s'est pas donné assez de peine pour séparer les huiles d'une volatilité différente. Il est impossible qu'une seule d'entre elles soit autre chose qu'un mélange ; et l'accord qui existe entre la composition et la densité est purement artificiel, car on a fait croître le nombre des atomes jusqu'à ce qu'il s'accordât avec la densité déterminée par l'expérience. Il me semble qu'il n'est pas probable que des huiles dont les propriétés se ressemblent autant, soient d'une composition aussi différente que $C^{14}H^{26}$, $C^{16}H^{28}$, $C^{24}H^{44}$; il me paraît plus probable de supposer que ces huiles possèdent la même composition et qu'elles diffèrent entre elles comme des modifications polymériques ; ou bien aussi, ce que les analyses semblent mettre en évidence, qu'elles renferment le même nombre d'atomes de carbone que la combinaison la plus rapprochée, ou 1 1/2, 2 fois autant d'atomes de carbone pour chaque atome, et une augmentation ou une diminution de 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène pour chaque atome ; comme on ne pouvait pas les séparer, on analysait leur mélange, qui conduisait à des formules apparentes, comme sont celles qui précèdent.

MM. *Pelletier* et *Walter* n'ont pas examiné la combinaison rouge d'acide sulfurique qui se sépare quand on agite le bitume-naphte brut avec de l'acide sulfurique. M. *Plantamour* a trouvé que lorsqu'on étend l'acide rouge avec de l'eau, il se sépare une huile ; et qu'en le saturant par la chaux, il s'en sépare une nouvelle portion d'huile. Le

sel calcique n'a pas été obtenu jusqu'ici à l'état cristallisé vu sa grande solubilité. Le sel potassique cristallise en grandes lames nacrées et renferme probablement un acide sulfurique copulé. Il suppose qu'il renferme les mêmes acides que ceux qu'on obtient avec la naphtaline, et que l'action que l'acide sulfurique exerce sur le naphte consiste principalement à en séparer la naphtaline.

Acide mellitique et ses métamorphoses. — M. *Wœhler* (1) a fait une recherche sur l'acide mellitique et a étudié les métamorphoses de sa combinaison avec l'ammoniaque. Il a proposé pour cet acide le nom d'acide mellitique (de μέλι, miel, et λίθος, pierre). Il observe quant à l'extraction de l'acide mellitique du mellite au moyen du carbonate ammonique, qu'un grand excès de ce dernier même à l'aide de la chaleur, n'extrait pas l'acide en totalité; mais que l'alumine, qui, même après avoir été séchée, renferme encore du carbonate ammonique, retient une certaine quantité d'acide, et que, lorsqu'on la dissout dans l'acide nitrique et qu'on abandonne la dissolution concentrée à elle-même pendant quelques jours, il se dépose de petits cristaux, jaunâtres ou incolores, qui ont la forme du mellite et dont la composition peut se représenter par la formule $Al^2O^3 + 3C^4O^3 + 18H^2O$. Le mellitate ammonique se transforme pendant l'évaporation en sel acide et l'alumine qu'il renferme reste dissoute dans le sel acide et se précipite avec les sels plombiques et argentiques; de sorte que l'acide qu'on obtient au moyen de ces derniers renferme de l'alumine et n'en cristallise que plus facilement que l'acide pur. Pour prévenir cet inconvénient on ajoute un peu d'ammoniaque caustique à la dissolution acide, d'où l'on a chassé le carbonate ammonique par l'ébullition; l'alumine se précipite, on filtre, on évapore, et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises. Le sel acide est beaucoup plus soluble que le sel neutre, qui se réduit souvent à l'état d'un magma composé d'aiguilles très-fines quand on sature la dissolution avec de l'ammoniaque.

On précipite l'acide du sel ammonique en le traitant par un sel plombique ou un sel argentique, et on le retire du précipité plombique par la décomposition avec l'hydrogène sulfuré; on décompose le précipité argentique par l'acide chlorhydrique, qu'on peut chasser de l'acide mellitique par l'évaporation. L'acide mellitique cristallise dans une dissolution concentrée, en aiguilles entre-croisées qui forment une masse soyeuse. Il a une saveur très-acide, il fond quand on le chauffe, brûle avec une flamme claire et fuligineuse en répandant une odeur aromatique et laisse un résidu considérable de charbon qui finit par se consumer et disparaître entièrement. Quand on le soumet à la distillation sèche,

(1) Götting. gel. Anzeigen, 14 et 18. [illegible], et plus tard, avec plus de détails, Annalen der Chemie und Pharmacie, [illegible]

une petite partie sublime et le reste se détruit. L'acide supporte une chaleur de 200° sans perdre d'eau. L'analyse qu'on fit de cet acide confirma la composition admise jusqu'à présent, $= H^2O + C^4O^3$. Il renferme 15,66 pour cent d'eau.

Le sel qui se précipite quand on verse de l'acide nitrique dans une dissolution de mellitate potassique, et qu'on envisageait comme du bimellitate potassique, renferme de l'acide nitrique ; c'est une combinaison en proportions déterminées de bimellitate potassique et de nitrate potassique, =

$$KO,N^2O^5 + KO,\overline{Ml}^2 + 10H^2O.$$

Quand on chauffe ce sel jusqu'à 150°, il y a 6 atomes d'eau s'échappent ; mais les 4 autres restent dans la combinaison, parce qu'ils jouent le rôle d'eau basique pour le second atome d'acide du sel potassique acide. Ce sel cristallise en prismes à six pans non symétriques et terminés par un biseau.

Le bimellitate potassique proprement dit, qu'on se procure au moyen de l'acide pur et de la potasse, est plus soluble que le précédent et cristallise en grands prismes transparents obliques à quatre pans avec des faces de troncature sur les arêtes aiguës longitudinales. Quand on le chauffe il perd de l'eau et devient laiteux. Il perd 17,93 pour cent d'eau à 180°. Sa formule est $KO,\overline{Ml} + H^2O,\overline{Ml} + 4H^2O$, les 4 atomes d'eau s'en vont quand on chauffe.

Quand on expose le mellitate ammonique à une température de 150°, il perd de l'ammoniaque et de l'eau et se convertit en deux combinaisons organiques nitrogénées dont l'une est insoluble dans l'eau et a été appelée *paramide*, et dont l'autre est un sel ammonique acide soluble d'un nouvel acide, et a été désignée par *acide euchronique* (de εὔχροος, qui a une belle couleur). La meilleure manière d'opérer cette métamorphose est de chauffer le sel dans une capsule ouverte qu'on place sur un bain d'huile dont la température dépasse 150°, mais n'atteint pas 160°, car les nouveaux produits commencent eux-mêmes à se décomposer à cette température et donnent lieu à d'autres corps qu'on a de la peine à séparer plus tard. On doit avoir soin de remuer le sel continuellement ; quand l'opération est terminée, il est transformé en une poudre jaune-pâle.

M. *Wœhler* chauffa du bimellitate ammonique à 200° dans un tube fermé à la lampe, et le trouva inaltéré après le refroidissement.

Paramide. — On obtient la *paramide* en reprenant par l'eau froide le résidu de l'opération précédente et le lavant ainsi tant que les eaux des lavages rougissent le tournesol. Elle reste sur le filtre sous forme d'une masse blanche, dure et agglutinée, qui jaunit peu à peu à l'air, qui n'a ni odeur ni saveur, qui répand une odeur d'argile quand on l'humecte, et

qui ressemble à une bouillie d'argile quand on la délaye avec de l'eau. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide nitrique et l'eau régale; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et en est précipitée par l'eau. Elle supporte une chaleur de 200° sans s'altérer et sans perdre de son poids. A une température plus élevée, elle se carbonise, dégage du cyanure ammonique, et produit un sublimé composé d'une masse verte à moitié fondue et de cristaux jaune-soufre d'une saveur très amère, et dont il est presque impossible de la délivrer s'ils se forment en même temps qu'elle.

La paramide se convertit en bimellitate ammonique quand on la fait bouillir dans l'eau pendant plusieurs jours; cette transformation s'opère immédiatement et sans donner lieu à d'autres produits quand on la chauffe avec de l'eau à 200° dans un tube de verre fermé.

L'analyse de la paramide donna les nombres suivants :

	Trouvé.			Atomes.	Calculé.
Carbone . . .	50,48	51,37	51,65	8	50,916
Hydrogène. . .	1,54	1,93	1,49	2	1,039
Nitrogène . . .				2	14,740
Oxygène . . .				4	33,505

Le volume du gaz nitrogène obtenu était à celui du gaz acide carbonique comme 1 : 8. Cette analyse donne un excès de $\frac{1}{2}$ pour 100 d'hydrogène sur le résultat du calcul. M. *Wœhler* attribue cet excès en entier aux erreurs d'observation, car sans cela il ne pourrait pas se former uniquement du bimellitate ammonique à 200° comme c'est le cas, et pour la formation duquel 1 atome de paramide s'associe les éléments de 2 atomes d'eau. Quand on fait bouillir la paramide dans l'eau sans pression, il se forme simultanément de l'euchronate ammonique.

Lorsqu'on arrose la paramide avec de l'hydrate potassique, elle gonfle, devient volumineuse, puis floconeuse, et se dissout quand on rajoute de l'eau. Cette dissolution est au premier moment une combinaison de paramide et de potasse d'où les acides précipitent de la paramide ; après un certain temps elle devient ammoniacale et renferme d'abord de l'euchronate potassique, puis du mellitate potassique seul que les acides ne précipitent plus.

La paramide se dissout aussi dans l'ammoniaque ; mais lorsque cette dernière est en excès, il se forme facilement de l'euchronate ammonique. Pour s'assurer si la formule $C^8N^2O^3 + H^2O$ représente réellement la composition de la paramide, il a dissous la paramide dans l'ammoniaque caustique, en prenant plus de paramide que l'ammoniaque n'en pouvait dissoudre, et a précipité la dissolution par du nitrate argentique. Le précipité mucilagineux lavé et séché formait des fragments jaunes qu'on sécha à 150° et qui renfermèrent 53,01 pour 100 d'oxyde argentique;

le carbone et l'hydrogène de la paramide combinée avec l'oxyde argentique montaient à 51,22 et 1,81 pour 100 (on observe ici le même excès d'hydrogène que présentait l'analyse de la paramide seule) : d'où il résulte d'une manière évidente que la paramide ne cède point d'eau en se combinant avec l'oxyde argentique. Quand on chauffe la combinaison argentique, elle ne perd pas d'eau à 200° ; mais elle brunit, et perd de l'ammoniaque. Lorsqu'on la chauffe au rouge, elle dégage de l'acide cyanhydrique et laisse un résidu de charbon et d'argent ; mais on n'observe pas trace d'un dégagement d'eau.

Ces expériences prouvent que la paramide est d'une nature chimique différente de celle qu'on aurait pu conclure du nom amide. C'est un corps électro-négatif, qui se combine avec les bases salifiables, la potasse, l'ammoniaque et l'oxyde argentique, et qu'on peut séparer de ses combinaisons par les acides, quoiqu'il soit si peu stable qu'il se convertisse facilement, avec production d'ammoniaque, en acide euchronique d'abord, et ensuite en acide mellitique. On ne doit pas négliger cet excès constant d'hydrogène que fournit l'analyse de la paramide, et l'on ne pourra regarder sa composition comme définitivement établie que lorsqu'on aura expliqué la cause de cet excès d'une manière satisfaisante.

Acide euchronique. — Lorsqu'on évapore les eaux de lavage de la paramide après la métamorphose du mellitate ammonique, il se dépose des croûtes, à peine cristallines, qui sont du bieuchronate ammonique. Ce dernier est peu soluble dans l'eau froide et a une réaction très-acide. On en retire l'acide en mêlant une dissolution bouillante et saturée, avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. L'acide euchronique se sépare par le refroidissement en poudre blanche cristalline, dont il ne reste que fort peu en dissolution après le refroidissement complet. Quand le refroidissement s'opère très-lentement, on l'obtient en petits cristaux bien déterminés, qui sont des prismes, à base carrée, obliques, courts et hémitropiques. L'acide a une saveur qui rappelle celle du bitartrate potassique, il a une réaction très-acide, il perd de l'eau quand on le chauffe et devient opaque, sans que les cristaux se détruisent. Il affecte quelquefois la forme de grands cristaux à beaucoup de surfaces, et qui paraissent être d'une autre forme ; mais dans ce cas il renferme toujours un peu d'ammoniaque. A 200° il perd toute l'eau qui n'est pas l'eau basique, et qui monte à 10,49 p. 100 ou 2 atomes. Il supporte ensuite une température de 280° sans éprouver d'altération. A une température supérieure il fond, se boursoufle, dégage du cyanure ammonique et un sublimé vert-foncé doué d'une saveur [illegible]. Quand on le fait bouillir dans l'eau il ne se décompose pas, ni même quand on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique ; mais si on le porte à 200° dans un tube fermé, avec un peu d'eau, il s'y dissout et se convertit en trimellitate ammonique.

L'acide euchronique séché à 200° donna à l'analyse :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	48,52	12	47,79
Nitrogène. . . .	10,98	2	9,23
Oxygène. . . .	27,93	6	31,26
Eau.	12,77	2	11,72

$= 2H^2O + C^{12}N^2O^6$. Son poids atomique est 1694,29. On peut aussi représenter sa composition par $H^2O + C^{12}H^2N^2O^7$. L'analyse du sel argentique qui conduit à la formule $2AgO + C^{12}N^2O^6$ s'accorde aussi avec cette analyse; cependant elle n'établit pas d'une manière décisive si l'acide est $C^{12}N^2O^6$ ou $C^{12}H^2N^2O^7$, car le sel argentique renferme 1 atome d'eau qu'il ne perd qu'à 200°. M. *Wœhler* préfère cependant la première formule, quoique ce soit le premier exemple connu d'un acide à 6 atomes d'oxygène, qui se combine avec 2 atomes de base pour former des sels neutres.

Nous allons passer en revue les euchronates qui ont été étudiés.

L'analyse élémentaire du *sel ammonique* séché à 200° (par conséquent du bieuchronate ammonique) conduisit à la formule $N^2H^8O + C^{12}N^2O^6 + H^2O, = N^2H^8O + C^{12}H^2N^2O^7$. Comme ce sel est acide on doit l'envisager comme composé de 1 atome de sel neutre et de 1 atome d'acide hydraté $(2N^2H^8O + C^{12}N^2O^6) + (2H^2O + C^{12}N^2O^6) = 24C + 12H + 8N + 16O$; or, en divisant cette formule par 2 on a $C^{12}H^6N^4O^8$, qui renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins qu'il faudrait, on ne peut guère établir d'autre formule que la formule $N^2H^8O + C^{12}H^2N^2O^7$ pour le sel anhydre, car on ne peut pas supposer que 1 atome d'eau de cristallisation ne se laissât pas enlever avant 200°.

On se procure le *sel plombique* en mélangeant une dissolution bouillante d'acide euchronique avec une dissolution étendue d'acétate plombique. Le sel se dépose par le refroidissement en cristaux microscopiques jaunes qui forment une poudre d'un jaune vif. Quand on fait bouillir l'eau-mère elle dépose du mellitate plombique sous forme d'une poudre blanche. L'analyse du sel séché conduisit à une composition analogue à celle du sel ammonique, savoir : $PbO + C^{12}N^2O^6 + H^2O$ ou bien $PbO + C^{12}H^2N^2O^7$.

Le *sel argentique* préparé de la même manière, au moyen du nitrate argentique, se dissout dans la liqueur bouillante et se dépose par le refroidissement, ou bien peut en être précipité immédiatement en ajoutant une plus grande quantité du réactif; c'est une poudre jaune-soufre pesante. Il est insoluble dans l'ammoniaque et se convertit en une masse glaireuse blanche qui renferme de l'argent et qui traverse le filtre. Après avoir été séché à 150°, il est composé de $2AgO + C^{12}H^2N^2O^7$; mais comme il perd 1 atome d'eau à 200°, M. *Wœhler* a été porté à envisager ce dernier atome, comme de l'eau de cristallisation et à

admettre dans l'acide 6 atomes d'oxygène seulement et point d'hydrogène.

Dans la métamorphose de l'acide euchronique dans l'eau à 200°, en acide mellitique et ammoniaque, il s'assimile dans l'une des opinions 3 atomes d'eau, et dans l'autre 2 atomes d'eau pour produire 1 équivalent d'ammoniaque et 3 atomes d'acide mellitique.

EUCHRONE. — Quand on plonge du zinc métallique dans une dissolution d'acide euchronique, il se dépose à sa surface un corps bleu-foncé; dans une dissolution bouillante, sa couleur devient si foncée qu'elle a l'air d'être noire, tirant sur le rouge-cuivre, comme l'indigo. Cette réaction est si sensible que la plus petite quantité d'acide euchronique produit sur le zinc une couche bleue. Ce corps bleu est attaché si fortement au zinc, qu'on ne peut pas l'enlever par des moyens mécaniques; mais en plongeant le zinc quelques instants dans l'acide chlorhydrique, il tombe au fond du vase sous forme d'une masse noire qui ne renferme pas d'oxyde zincique. Il s'oxyde très-rapidement à l'air et se convertit en acide euchronique blanc. Cette transformation est instantanée quand on emploie la plus légère chaleur; elle a même lieu sur du papier. Ce corps a été nommé *euchrone*. On n'a pas encore pu déterminer sa composition parce que les matériaux manquaient. Il peut être l'une des trois choses suivantes : 1° le radical de l'acide, engendré par la réduction du zinc; 2° un degré d'oxydation inférieur de l'acide, l'acide euchroneux, ou 3° une combinaison du nouveau radical de l'acide, avec une certaine quantité d'hydrogène, qui se réduit en eau sous l'influence de l'oxygène de l'air. Les deux dernières suppositions ont plus de vraisemblance, parce que c'est un acide faible qui se combine avec la potasse, la soude et l'ammoniaque caustiques, et forme des sels dont les dissolutions sont du rouge-pourpre le plus beau et le plus riche, qui surpasse de beaucoup en beauté l'hypermanganate potassique; mais il est moins stable, il repasse si rapidement à l'état d'acide euchronique qu'on n'a pas le temps de verser la dissolution d'un vase dans l'autre sans qu'elle devienne incolore.

On obtient une combinaison de ce corps avec l'oxyde ferreux, en mélangeant de l'euchronate potassique avec une dissolution d'un sel ferreux; c'est un précipité volumineux d'un bleu-violet foncé de toute beauté: si l'on essaie de le laver, il se convertit en euchronate ferrique basique jaune de rouille. La dissolution dans l'acide chlorhydrique n'est pas colorée. Ce corps ne se forme pas avec les sels manganeux ni avec les sels stanneux.

On peut produire ce corps par voie hydroélectrique autour de l'électrode négatif, en décomposant une dissolution d'euchronate ammonique par un courant électrique. La liqueur se colore en rouge-pourpre, ce qui est une preuve de la formation du nouveau sel. La dissolution de l'acide libre ne donne pas lieu à la formation de ce corps.

M. *Wœhler* a donné quelques détails sur les produits jaunes et verts qui se forment par la distillation sèche du mellitate ammonique ; mais je les passerai ici sous silence parce qu'on n'en peut tirer aucun résultat certain, et surtout parce qu'il m'a communiqué qu'ayant reçu de nouvelles quantités de mellite, il se proposait de poursuivre ses recherches intéressantes.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. ESPRIT DE BOIS.— MM. *Weidmann* (1) et *Schweitzer* ont publié un travail étendu sur l'esprit de bois et les substances volatiles qui l'accompagnent. Ce travail est très-riche en résultats; mais les analyses et les formules qui en ont été déduites ont besoin d'être revues et confirmées.

Quand on dissout de l'hydrate potassique dans l'esprit de bois, la dissolution brunit immédiatement et il se dépose quelque temps après du carbonate potassique coloré en jaune par une matière brune insoluble dans l'eau. En ajoutant de l'eau la liqueur devient laiteuse, et une huile brune se rassemble peu à peu à la surface. L'esprit de bois ne partage pas cette réaction avec l'alcool.

Lorsqu'on introduit du potassium dans de l'esprit de bois anhydre, il s'oxyde ; en en rajoutant aussi long-temps qu'il se dégage de l'hydrogène, ce qui, à la fin, exige une légère chaleur, l'esprit de bois s'épaissit, se colore, et se prend enfin en une masse cristalline, dont on chasse facilement les dernières traces d'esprit de bois en chauffant légèrement. Quand on dissout cette masse dans une grande quantité d'eau et qu'on distille, il passe de l'esprit de bois, et le résidu renferme ensuite de la potasse colorée par les produits de décomposition nommés plus haut.

L'analyse élémentaire de la combinaison cristallisée donna les nombres suivants :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	21,73	4	23,85
Hydrogène. . . .	6,21	14	6,81
Oxygène.	25,96	5	23,37
Potasse.	46,10	1	45,97

$= KO,C^2H^6O + C^2H^8O^2$. Ceci est une combinaison de 1 at. d'oxyde méthylique avec 1 at. de potasse, plus 1 at. d'esprit de bois qui se volatilise à une température plus élevée en laissant dans le résidu la combinaison d'oxyde méthylique avec la potasse.

Si l'analyse est exacte, cette interprétation est fausse ; et si cette interprétation est exacte, on n'aurait pas dû publier une semblable analyse: car la formule suppose 2,12 p. 100 de carbone, et 0,6 p. 100 d'hydrogène de plus qu'on n'en a obtenu.

(1) Pogg. Ann., XLIX, 135 et 293.

Xylite. — On sait que l'esprit de bois est accompagné d'une liqueur problématique que M. *Reichenbach* a appelée *mésite;* M. *L. Gmelin*, *lignon ;* et MM. *Weidmann* et *Schweitzer*, *xylite* (Rapp. 1839, p. 548. Éd. S.). Ces deux derniers ont fait une recherche plus approfondie sur ce sujet. Ils prétendent que le mésite et le xylite sont des liquides différents, et le prouvent par des analyses. On ne sait pas trop bien comment on obtient le xylite; et si l'on ne peut pas se le procurer d'une certaine pureté du fabricant d'esprit de bois, on tombe dans un grand embarras sur la manière de le préparer. Ils ont ainsi obtenu une fois un xylite qui ne renfermait que du mésite. Ils commencèrent par le soumettre à des distillations répétées tant qu'il passait une liqueur qui devenait laiteuse avec l'eau ; et pour obtenir ce qu'ils envisageaient comme étant du xylite pur, ils procédèrent de la manière suivante : ils recueillirent le produit de la distillation sur du chlorure calcique, qui gonfle et se combine avec une partie du produit sans s'y dissoudre. En séparant actuellement le chlorure calcique gonflé du reste du liquide, et le distillant seul au bain-marie, on obtient le xylite pur et anhydre. Voici les propriétés qu'ils en ont données : c'est un liquide incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur brûlante ; il bout à + 61°,5 ; la densité de sa vapeur est 2,177; sa pesanteur spécifique est 0,816, la température n'est pas indiquée. Il se mêle à l'eau en toutes proportions, propriété que le mésite ne partage pas avec lui. Onze analyses élémentaires ont conduit à la formule $C^6H^{12}O^{2\frac{1}{2}}$. Outre l'inconvénient de cette formule de présenter des fractions d'atomes, on observe, en comparant les analyses, que neuf d'entre elles donnent $\frac{1}{2}$ p. 100 d'hydrogène de plus que la formule n'en suppose, sans présenter un excès correspondant de 4 p. 100 d'oxygène.

Le mésite au contraire, qu'ils appellent *mésitène*, se compose, d'après leurs analyses, de $C^6H^{12}O^3$; ils n'y regardent du reste pas de si près, si leurs analyses donnent un écart de $\frac{1}{2}$ p. 100 ou au delà, d'avec le résultat calculé.

En distillant le xylite avec de l'acide sulfurique et de l'oxyde manganique, ils obtinrent de l'aldéhyde qui produisit avec l'ammoniaque la combinaison connue d'aldéhyde-ammoniaque. Ce produit appartient d'un autre côté complétement à la série des métamorphoses de l'alcool.

En cohobant plusieurs fois de suite le xylite sur de l'hydrate potassique, jusqu'à ce que le produit devînt laiteux, ils obtinrent un liquide qui, saturé par du chlorure calcique et distillé, produisit d'abord du xylite, puis de l'esprit de bois qui avait été retenu par le chlorure calcique. La liqueur alcaline renfermait de l'acétate potassique.

En mêlant du xylite avec de l'hydrate potassique pur et par petites portions à la fois, il se forme un sel feuilleté dans la liqueur qui ren-

forme ensuite de l'esprit de bois libre. Quand on a obtenu une certaine quantité de ce sel on le recueille, on le lave avec du xylite anhydre en évitant le contact de l'air et l'humidité, et on le fait sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique. C'est une masse feuilletée douce au toucher et douée de l'éclat de l'argent, déliquescente, soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, et dont la dissolution dans l'eau donne de l'acétate potassique après l'évaporation. Telle n'est point cependant sa composition avant le traitement par l'eau, car l'analyse conduisit à la formule $3KO + C^{18}H^{30}O^{7}$, qu'ils interprètent en supposant qu'elle renferme un nouvel acide, l'acide xylitique ou hypoacétyleux composé de $C^{4}H^{6}O^{1\frac{1}{2}}$, et que 3 $(KO,C^{4}H^{6}O^{1\frac{1}{2}})$ y est combiné avec un atome de xylite $=C^{6}H^{12}O^{2\frac{1}{2}}$. Le résultat de l'analyse donne un excès de 0,28 p. c. d'hydrogène et de 0,87 de potasse sur celui du calcul, et une perte de 0,27 de carbone.

Lorsqu'on traite le xylite par une dissolution d'hydrate potassique mais en plus grande quantité que pour la formation du xylitate potassique, on obtient par la distillation une huile qui bout au-dessous de + 80°, et dont le point d'ébullition monte peu à peu jusqu'à 100°. Cette huile se compose de :

Carbone	. . .	62,58
Hydrogène	. .	10,86
Oxygène	. . .	26,56

ce qui correspond à la formule $C^{6}H^{12}O^{2}$. Ils désignent cette combinaison par le nom de *mésite*, et l'envisagent comme le prototype du mésite de M. *Reichenbach*. Elle est incolore, très-fluide ; son odeur est éthérée et agréable, sa saveur brûlante ; son point d'ébullition à l'état de pureté parfaite est un peu au-dessus de + 70°. Elle est un peu soluble dans l'eau.

En prenant une proportion d'hydrate potassique plus forte encore, on obtient une huile différente qu'ils appellent *xylitnaphte* et qui est composée de :

Carbone	. . .	66,61
Hydrogène	. . .	11,15
Oxygène	. . .	22,24

$=C^{6}H^{12}O^{1\frac{1}{2}}$. C'est un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur rappelle la menthe poivrée, et qui bout à + 100°. Il nage sur l'eau et s'y dissout très-peu.

Avec un grand excès d'hydrate potassique on obtient l'huile de xylite, *xylitœl*, qui se compose de :

Carbone	. . .	80,47
Hydrogène	. .	10,42
Oxygène	. . .	9,11

$=C^{12}H^{18}O$. Elle est incolore, légèrement jaunâtre ; elle est plus légère

que l'eau, ne s'y dissout pas, mais elle est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Elle bout au-dessus de 200°.

Dans toutes ces décompositions, l'huile est accompagnée de la formation d'une résine qu'ils appellent *xylitharts*. Cette résine est brune, dure quand elle est froide; à + 20° elle se ramollit et fond à + 100°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther ; elle ne se combine pas avec les alcalis et renferme :

Carbone . . .	80,00
Hydrogène . .	9,86
Oxygène . . .	10,14

$= C^8H^{12}O$ ou $C^{24}H^{36}O^3$.

Cette résine se forme quand le mésite, sous l'influence de la potasse, se transforme en xylitnaphte, et quand ce dernier passe à l'état de xylitœl. Ce dernier corps se résinifie aussi par la potasse, mais produit une résine différente.

Quand on traite le xylite par du potassium, il ne se dégage aucun gaz; et quand la réaction est terminée, c'est-à-dire lorsque le potassium ne se modifie plus, on a une masse brune dont la dissolution dans l'eau se sépare en deux parties, une huile brune noire qui surnage et une dissolution brune.

Quand on distille l'huile, elle laisse pour résidu de la résine de xylite; elle produit une huile jaune mélangée avec leur mésite, et une huile moins volatile, le *xylitœl*, dont le point d'ébullition monte peu à peu à 200°. La liqueur alcaline est brune par la résine qu'elle tient en dissolution ; elle renferme en outre de l'acétate potassique.

Ils représentent la nature chimique de ces huiles par les formules suivantes :

Xylitnaphte	$= C^2H^6O + C^4H^6O^{\frac{1}{2}}$,	1 atome d'oxyde méthylique et 1 at. d'oxyde acétyleux.
Mésite	$= C^2H^6O + C^4H^6O$,	1 at. d'oxyde méthylique et 1 at. d'oxyde acétylique.
Xylite	$= C^2H^6O + C^4H^6O^{1\frac{1}{2}}$,	1 at. d'oxyde méthylique et 1 at. d'acide xylitique.
Mésitène	$= C^2H^6O + C^4H^6O^2$,	1 at. d'oxyde méthylique et 1 at. d'acide acétylique.

La résine de xylite pourrait être de l'oxyde acétyleux, ou un corps polymérique avec ce dernier.

MÉTHOL. — MM. *Weidmann* et *Schweitzer* ont communiqué dans un mémoire (1) postérieur la continuation de leurs expériences. L'acétate méthylique paraît également produire avec le potassium une combi-

(1) Pogg. Ann., L, 265.

naison de potasse et d'acide xylitique ou d'acide hypoacétyleux, analogue à celle dont il a été question, page 203, où il s'agissait d'acétate éthylique. De là ils passent à l'examen des réactions que produisent le potassium et l'acide sulfurique sur le mésitène; de celles que produit l'acide sulfurique sur le xylite, le mésite, le xylitnaphte, le xylitoel et le xylitharts, et enfin suit une recherche du méthol. Dans le Rapp. 1839 (p. 530, Éd. S.), j'ai déjà mentionné les données de ces deux chimistes sur ce corps; mais tout ce qui a été dit ne se trouve plus être exact actuellement. On n'obtient point, comme auparavant, le méthol au moyen de l'esprit de bois, mais au moyen du xylite qu'on distille avec un excès d'acide sulfurique; de plus, il ne se compose plus de $C^{20}H^{30}O$, mais de 89,13 de carbone et 10,87 d'hydrogène $= C^{12}H^{18}$. En secouant pendant long-temps du méthol avec de l'acide sulfurique, ils se combinent peu à peu, mais il se dégage de l'acide sulfureux et la masse noircit. Comme ils se séparent de nouveau par le repos, il faut continuer cette opération pendant plusieurs jours. Enfin on les traite par de l'eau qui sépare une huile brune qui surnage et qui, soumise à la distillation, produit du méthol inaltéré qui distille, et laisse pour résidu une résine brune, composée de $C^{24}H^{32}O$. La liqueur acide renferme un acide sulfurique copulé, l'acide sulfométholique, qui donne avec la chaux un sel très-soluble dans l'eau et cristallisable. L'analyse de ce sel séché à $+ 90°$ a conduit à la composition suivante :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	38,45	12	38,44
Hydrogène. . .	4,90	18	4,70
Acide sulfurique.	41,52	2	41,96
Chaux.	16,02	1	14,90

qui correspond à la formule $CaO, SO^3 + C^{12}H^{18}SO^3$ ou $CaO, SO^3 + C^{12}H^{18}O, SO^2$ ou bien encore $CaO, S^2O^5 + C^{12}H^{18} + H^2O$.

Carbonate méthylique. — MM. *Dumas* et *Péligot* (1) ont découvert des combinaisons de carbonate méthylique avec d'autres carbonates. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique sec dans une dissolution de baryte anhydre dans de l'esprit de bois anhydre, il se forme un précipité nacré qui est une combinaison de 1 atome de carbonate méthylique avec 1 atome de carbonate barytique $= BaO, CO^2 + MeO, CO^2$ et dont ils ont communiqué les détails de l'analyse. Cette combinaison est soluble dans l'eau, mais elle ne tarde pas à perdre de l'acide carbonique, même avec effervescence; il se précipite du carbonate barytique, et la liqueur renferme de l'esprit de bois. Elle est insoluble dans l'esprit de bois.

Ils ont découvert en outre une combinaison de sulfide carbonique

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 3.

avec l'oxyde méthylique et des bases oxygénées (1), analogue à l'acide xanthique découvert par M. *Zeise*. Lorsqu'on dissout de l'hydrate potassique dans de l'esprit de bois anhydre, et qu'on ajoute ensuite du sulfide carbonique, il se forme des cristaux soyeux de sulfocarbonate méthylico-potassique pur. Son analyse élémentaire a conduit à la formule $KO, CS^2 + MeO, CS^2$. La dissolution de ce sel fournit par double décomposition les combinaisons avec les autres bases. L'analyse de la combinaison plombique qu'on exécuta, ne s'accorda pas parfaitement avec le calcul, mais elle ne laissa néanmoins aucun doute sur la composition de la combinaison, qui, comme la précédente, se représente par la formule $PbO, CS^2 + MeO, CS^2$.

COMBINAISONS D'OXYDE MÉTHYLIQUE ET CHAUX POTASSÉE. — MM. *Dumas* et *Stass* (2) ont fait passer les vapeurs d'oxyde méthylique, d'acétate méthylique et de chlorure méthylique sur de la chaux potassée maintenue à une douce chaleur et ont trouvé que l'oxyde méthylique produit du formiate potassique et du gaz hydrogène ; l'acétate méthylique, un mélange de formiate et d'acétate potassique et du gaz hydrogène ; et le chlorure, du chlorure potassique, du formiate ou du carbonate potassique et du gaz hydrogène. Comme le chlorure éthylique produit du chlorure potassique et du gaz oléfiant, ils avaient soupçonné que par une réaction correspondante le chlorure méthylique produirait le gaz méthylène cherché en vain par M. *Dumas ;* ce ne fut cependant point le cas.

ACÉTONE. — MM. *Dumas* et *Stass* (3) ont aussi exposé l'acétone à la même réaction. Il produisit de l'hydrogène carboné et du carbonate potassique et point l'acide que le calcul leur faisait entrevoir $C^6H^8O^4$. En conséquence de cela ils envisagent l'acétone comme étant réellement différent des alcools (comp. pag. 202).

MM. *Lœwig* et *Weidmann* (4) ont examiné la réaction de la potasse et du potassium sur l'acétone. Lorsqu'on met des morceaux d'hydrate potassique sec dans un flacon, qu'on refroidit à l'extérieur, qu'on y verse de l'acétone de façon qu'il ne dépasse pas la potasse, qu'on le laisse en contact pendant huit jours et qu'au bout de ce temps l'on décante la liqueur et qu'on ajoute de l'eau, on obtient deux couches, dont la plus légère est une liqueur brune et oléagineuse. Si après avoir lavé cette dernière avec de l'eau on la soumet à la distillation avec de l'eau, tant que les vapeurs d'eau entraînent une huile volatile, ce qui exige une distillation très-prolongée, on obtient avec les vapeurs d'eau une huile qui partage toutes les propriétés de l'huile de xylite ainsi que sa composition,

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 3.
(2) Ibid., LXXIII, 157.
(3) Ibid., 149.
(4) Pogg. Ann., L, 299.

savoir $C^{12}H^{18}O$, et dans la cornue il reste avec l'eau une résine brune qui est identique avec la résine de xylite et qui possède la même composition. La liqueur alcaline renferme, outre l'excès d'acétone, de l'esprit de bois et de l'acétate potassique. L'acétone se comporte avec le potassium exactement comme le xylite. Cette réaction les a conduits à exclure l'acétone de la classe des alcools et à les considérer comme une combinaison de 1 atome d'oxyde méthylique et de 1 atome d'oxyde acétylique $= C^2H^6O + C^4H^6O$. C'est singulier que ces réactions intéressantes n'aient pas fait naître chez eux un pressentiment sur la nature problématique du xylite.

Kakodyle. — J'ai mentionné dans le Rapport précédent, page 302, les expériences importantes de M. *Bunsen* sur les combinaisons du kakodyle. Il a poursuivi ses recherches (1) et est arrivé à un résultat qui complète nos connaissances sur ce corps remarquable, dont l'histoire jette un jour inattendu sur les constitutions organiques.

M. *Bunsen* a réussi à préparer le kakodyle à l'état isolé. Il avait remarqué que le chlorure kakodylique produit du chlorure mercureux quand on le chauffe sur du mercure, et a été conduit par là à examiner l'action de l'étain. Il s'y dissout à l'aide d'une légère chaleur, mais la dissolution devient bientôt si violente qu'il faut refroidir le vase, et l'on finit, après le refroidissement, par avoir une masse épaisse. M. *Bunsen* soupçonnait avoir obtenu ou du chlorure stanneux et du kakodyle liquide, ou du moins un chlorure double d'étain et de kakodyle, pénétré de kakodyle liquide. Il restait encore à séparer le kakodyle.

Les difficultés qu'on a à combattre dans ces expériences ne sont pas à comparer avec celles que peuvent présenter des expériences ordinaires. Dans ces dernières, on peut manier librement les substances avec lesquelles on opère. Avec le kakodyle il n'en est pas ainsi. La plus petite particule d'air qui le touche l'enflamme, détruit le produit et met la santé et la vie de l'opérateur en danger. M. *Bunsen* a su surmonter ces difficultés avec autant de génie que de persévérance, mais je dois passer les détails des expériences sous silence pour ne pas dépasser les limites de cet ouvrage.

Son premier essai consista à traiter le chlorure kakodylique par du zinc dans un appareil distillatoire particulier, inventé pour cette opération. La dissolution s'effectua sans dégagement de gaz. Pour enlever les dernières traces de chlore que le kakodyle qui passait à la distillation pouvait entraîner, on le traita une seconde fois par du zinc et on distilla de nouveau. Le point d'ébullition du kakodyle montait dans cette opération peu à peu, de 100° jusqu'à 200° avant que tout le liquide

(1) Communication particulière. Les détails exposés dans le Rapport précédent sont publiés dans les Ann. der Ch. und Pharm., XXXVII, 1 et 57.

eût passé. Il fractionna alors le produit de la distillation en trois parties, dont la première se composait de tout ce qui passait au-dessous de 100° et jusqu'à 100° inclusivement, la seconde de ce qui passait entre 100° et 170°, et la troisième de ce qui passait de 170° à 200°. Chacune de ces parties fut analysée séparément. Elles renfermaient toutes 4 atomes de carbone et 12 atomes d'hydrogène, mais celle qui avait passé entre 90° et 100° ne contenait que 1 $\frac{4}{5}$ atome d'arsenic sur C^4H^{12}, celle qui avait passé entre 100° et 170° en renfermait 1 $\frac{4}{5}$, et la dernière renfermait 2 $\frac{1}{5}$ atomes d'arsenic. De là résultait que le kakodyle partage avec les huiles volatiles la propriété de donner lieu, sous l'influence de la chaleur, à une transmutation d'éléments, en vertu de laquelle il se forme des huiles d'une volatilité différente, et qui deviennent d'autant moins volatiles que la quantité d'arsenic qu'elles renferment augmente. Comme ces combinaisons ne peuvent exister qu'en proportions déterminées, il est facile de deviner qu'elles doivent être $2C^4H^{12} + As^2$ et $C^4H^{12}As^4$, mélangées avec du kakodyle non décomposé $C^4H^{12}As^2$, et ne sont pas susceptibles d'être séparées par la simple distillation.

Il fallait donc isoler le kakodyle sans faire usage d'une élévation de température, ce qui réussit parfaitement au moyen d'eau bouillante qui dissout le sel zincique et sépare le kakodyle. Ce dernier privé entièrement de chlore possède les propriétés suivantes :

C'est un liquide incolore qui réfracte fortement la lumière, qui est très-fluide, comme un éther, dont l'odeur est identique avec celle de l'alkarsine, qui se laisse distiller avec de l'eau et dans une atmosphère exempte d'oxygène sans s'altérer, mais qui se décompose, comme il a été dit plus haut, quand on le distille seul. La densité de sa vapeur est 7,1 d'après l'expérience, et 7,28 d'après le calcul (Rapport de 1840, p. 306); à —6° il cristallise en grands prismes carrés terminés par une face oblique (l'oxyde kakodylique ne se solidifie qu'à —23° et cristallise en petites écailles soyeuses). La plus petite goutte de kakodyle s'enflamme instantanément au contact de l'air. Une petite quantité d'oxygène dans l'air ambiant le fait passer d'abord à l'état d'oxyde (alkarsine), et ensuite à l'état d'acide kakodylique (alkargène).

M. *Bunsen* est porté à croire que l'oxyde brut, tel qu'on l'obtient à la première préparation, renferme une petite quantité de kakodyle dissous qui communique à l'alkarsine la propriété de fumer à l'air et de s'allumer, de plus que le corps qui ne s'enflamme pas spontanément et qui se forme quand on expose l'alkarsine pendant un certain temps à une quantité d'air limitée, telle que la petite portion de kakodyle passe à l'état d'oxyde, est l'oxyde kakodylique pur (ce corps est décrit dans le Rapport de 1840, p. 307). Cette supposition me semble avoir acquis une parfaite certitude.

Le kakodyle se combine directement avec le soufre et forme KkS,

quand ils se trouvent atome à atome. Cette combinaison est liquide, et partage la propriété du sulfure kakodylique, de former des sels avec les oxacides en dégageant de l'hydrogène sulfuré, et avec les sels métalliques en précipitant du sulfure métallique. Avec une plus grande quantité de soufre il produit le sulfure supérieur qui est cristallisable. Le kakodyle se combine directement avec le chlore pour former le chlorure kakodylique, et quand on le secoue avec une dissolution de sublimé corrosif il produit la combinaison connue $KkO+HgCl^4$ et précipite Hg^2Cl^2. En traitant cette combinaison par des hydracides, on obtient les combinaisons haloïdes du kakodyle.

Le kakodyle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	22,30	4	23,15
Hydrogène. . .	5,48	12	5,67
Arsenic. . . .	71,29	2	71,18
	99,07		

Ce corps est donc sans aucun doute le radical des combinaisons kakodyliques $Kk=C^4H^{12}As^2$; son poids atomique est 1320,714, et les 18 volumes de gaz ont éprouvé une condensation telle par leur combinaison, que C^4H^{12} occupent 2 volumes, et que 2 volumes de As et 2 volumes de C^4H^{12} occupent ensuite 4 volumes ; ou bien que 1 volume de As et 1 volume de C^4H^{12} se sont combinés pour former 2 volumes de gaz kakodyle, ce qui est parfaitement en harmonie avec les phénomènes ordinaires. Il paraîtrait par conséquent que $C^4H^{12}As^2$ exprime un atome double.

M. *Bunsen* a trouvé en outre que le kakodyle produit des sels doubles avec d'autres bases. Il a examiné jusqu'ici les sels doubles avec le chlore, dont un grand nombre sont solubles dans l'eau, mais les combinaisons avec les chlorures platineux, palladeux, cuivreux et niccoliques sont insolubles. Le sel double avec le chorure cuivreux est une poudre blanche qui fond facilement, qui fume un peu, qui se décompose par la chaleur, qui est déliquescente à l'air, et qui renferme ensuite de l'oxyde kakodylique. Elle se compose d'après l'analyse de $Cu^2Cl^2+KkCl^2$. Le sel de platine est rouge-brique, et devient jaune par la dessiccation. Le sel de palladium est rouge-brun, et paraît affecter la forme de petits cristaux rhomboédriques. Le sel de nickel est vert.

Lorsqu'on mêle une dissolution de chlorure platinique avec du chlorure kakodylique, on obtient un précipité rouge-brun qui est $PtCl^4+KkCl^2$. Ce précipité se dissout à l'aide de l'ébullition, et donne une dissolution incolore qui dépose de grands cristaux aciculaires peu solubles dans l'eau, et qu'on peut purifier facilement par des cristallisations répétées. Aucun réactif ordinaire n'accuse la présence du platine dans cette dissolution.

L'analyse élémentaire des cristaux a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	9,52	4	9,49
Hydrogène. . . .	2,73	14	2,75
Arsenic.	29,29	2	29,34
Platine	38,34	1	37,98
Chlore	13,79	2	13,85
Oxygène	6,32	2	6,39

$= PtCl^2 + KkO + H^2O$. Ils perdent 1 atome d'eau à + 164°, deviennent jaune-citron, et le reprennent de nouveau par l'ébullition dans l'eau. La combinaison anhydre supporte une température de + 284° sans se décomposer.

Elle ressemble plutôt à un acide qu'à un sel, car elle rougit le papier de tournesol, et l'atome d'eau, qu'on peut envisager comme de l'eau basique, peut être remplacé par 1 équivalent d'oxyde ammonique, d'où il résulte un sel très-soluble, parfaitement neutre, et qui ne se décompose pas à + 100°

Si l'on traite la dissolution dans l'eau de la combinaison de chlore acide par du bromure ou de l'iodure potassique, le chlore est échangé, et l'on obtient les combinaisons correspondantes avec le brome ou l'iode.

La combinaison avec le brome ressemble parfaitement à celle du chlore ; seulement, les cristaux sont plus grands et plus brillants.

La combinaison avec l'iode, au contraire, se précipite en très-petites écailles jaunes qui sont presque entièrement insolubles dans l'eau. L'atome d'eau s'échappe déjà à + 100°, et la combinaison devient rouge-cuivre. Elle a été analysée et s'accordait exactement avec la composition que nous avons indiquée pour la combinaison de chlore.

Le cyanogène et le soufre donnent également naissance à des combinaisons correspondantes; mais elles sont trop difficiles à se procurer à un degré de pureté suffisant pour que l'analyse puisse confirmer leur analogie avec les combinaisons que nous venons de décrire.

Quand on mélange des poids atomiques correspondants de la combinaison de chlore et de nitrate argentique, tout le chlore se précipite sous forme de chlorure argentique, et la dissolution filtrée fournit, après l'évaporation dans le vide, de petites aiguilles noires, inaltérables à l'air, d'un acide faible, doué d'une saveur excessivement amère, et soluble dans l'eau en toutes proportions. Cet acide se compose de $PtO, KkO + H^2O, N^2O^5$. Le chlorure potassique le transforme en nitrate potassique et la combinaison $PtCl^2KkO + H^2O$. En mêlant cette dissolution avec du sulfate argentique, on obtient $PtO, KkO + H^2O, SO^3$, qui a une saveur également amère, et qui cristallise en aiguilles fines, dures et inaltérables à l'air.

L'oxyde kakodylique produit avec l'acide nitrique un acide copulé qui se compose de $N^2O^5 + 3KkO$. Le sel d'argent dont il a été question dans

le Rapport précédent, pag. 508, et qui, d'après une analyse incomplète (l'arsenic n'avait pas été déterminé, et l'on calcula la composition d'après le carbone, l'hydrogène et l'argent), avait été désigné par AgO + 3KkO³, est du nitrokakodylate argentique. Sa propriété de détoner à 100° fit soupçonner qu'il pouvait renfermer du nitrogène, ce que l'analyse confirma effectivement. Il produisit :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	14,46	12	14,55
Hydrogène. . . .	5,61	36	5,52
Arsenic.	45,54	6	44,15
Nitrogène	2,70	2	2,77
Oxygène.	12,20	[illegible]	14,08
Argent	21,42	1	21,15

ce qui correspond à la formule $AgO,N^2O^6 + 3KkO$.

On peut remplacer le métal par d'autres métaux, et obtenir ainsi des nitrokakodylates d'autres bases.

M. *Bunsen* a rendu son nom impérissable dans la science par cette recherche. Nous devons tous lui exprimer notre reconnaissance pour le développement d'un sujet si important et d'une exécution si difficile; un développement dont on peut dire avec raison qu'il laisse bien peu de chose à désirer.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DES XANTHATES. — M. *Couërbe* (1) a communiqué quelques résultats d'expériences sur la décomposition des xanthates (sels doubles d'oxyde éthylique et d'autres oxybases avec le sulfide carbonique) par la distillation sèche. Il ne sera pas déplacé de les énumérer ici, quoiqu'on ne puisse pas juger de leur importance avant que les expériences sur lesquelles ils reposent aient été communiquées elles-mêmes.

1° Le xanthate potassique et le xanthate plombique donnent différents produits de distillation; le premier laisse pour résidu du KS^5 et du charbon, le second laisse PbS et très-peu de charbon.

2° Le xanthate plombique se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise dans cette dissolution.

3° Ce sel fournit par la distillation 56 parties de PbS, 35 parties de liquide, et 8 parties de gaz qui s'échappent.

4° Le liquide renferme du sulfide carbonique, du mercaptan, de l'hyperoxyde éthylique, corps éthéré $C^4H^{10}O^2$ qu'il désigne par *xantharine*, et un nouvel éther, le *xanthile*, composé de $C^4H^{10}SO + C^4H^6O^3$, et qui se décompose par une dissolution alcoolique de potasse en alcool, soufre et acétate potassique (il est assez singulier que cette combinaison

(1) L'Institut, 1840, p. 314.

renferme le même corps combiné à l'acide acétique que renferme l'acide sulfosulféthylique, p. 204).

5° Le gaz se compose de 2 volumes d'hydrogène, 2 volumes de soufre, 2 volumes de carbone et 2 volumes d'oxygène, condensés en 5 volumes, et formant une combinaison dont on peut représenter la composition par la formule $H^2S^2 + 2CO$. L'éther, l'alcool et les huiles volatiles absorbent ce gaz abondamment. Il l'appelle *gaz xanthique*.

6° La décomposition du xanthate potassique ne commence qu'à 200°; il laisse 7 1/2 pour 100 de charbon et du polysulfure potassique, et produit des liquides et des gaz. Les liquides renferment de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et du gaz xanthique (il n'a pas été dit, du reste, si ces liquides diffèrent ou si ce sont les mêmes que ceux du sel plombique).

GAZ DE HOUILLE ET IODE. — M. *Kemp* avait observé que l'iode absorbe le gaz de la houille, et finit par se réduire en une masse vert-olive. Cette circonstance a engagé M. *Johnston* (1) à examiner cette réaction d'une manière plus approfondie. Il trouva qu'il se forme simultanément $C^2H^4 + I^2$ et $C^2H^2 + I^2$, qu'on peut séparer du corps olive par l'évaporation et l'alcool. Ces deux composés se déposent sous forme cristalline dans le mélange avec le corps olive.

Ce dernier, à l'état pur, est olive-foncé; son odeur, quoique faible, rappelle celle du naphte. Il est insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, même avec le concours de l'ébullition; sa pesanteur spécifique est 0,95. L'acide nitrique lui communique une couleur jaune et le dissout peu à peu. L'acide sulfurique le charbonne et le détruit. L'acide chlorhydrique est sans action. Il est presque inaltérable par les solutions alcalines. A 100°, il commence à répandre l'odeur du naphte; quand on élève la température, il passe une huile volatile qui a l'odeur du naphte et qui lui ressemble, puis vient de l'iode, qui se dissout dans l'huile et la colore en brun. Elle est composée d'après, l'analyse, de :

Carbone	55,490
Hydrogène	6,346
Iode	38,164

$= C^{30}H^{42}I^2$. M. *Johnston* en déduit néanmoins la formule $C^{30}H^{40}I^2$.

Quand on l'expose dans l'eau ou dans l'alcool à un courant de chlore, elle change de couleur; elle passe d'abord au brun, puis au jaune, et renferme alors 61,55 de carbone, 5,98 d'hydrogène, 24,12 de chlore, et 8,35 d'oxygène, ce qui peut se représenter d'une manière approchée par $C^{30}H^{36}Cl^4O^3$. Ce corps est évidemment une combinaison d'un oxyde et d'un chloride; cependant la formule ne se laisse pas séparer de manière qu'ils aient le même radical.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXI, 115.

ACIDE CHLORONAPHTALIQUE.—M. *Laurent* (1) a décrit quelques produits de la décomposition du chloride naphtalique ($C^{10} H^8 + 2Cl^2$) par l'acide nitrique. En traitant ce chloride par l'acide nitrique bouillant, il se forme un corps huileux qui se fige par le refroidissement. En prolongeant l'action de l'acide tant qu'il produit une modification, ce corps huileux est détruit, et il se forme de l'acide décatétrylique, l'acide naphtalique de M. *Laurent*, et de l'acide oxalique. Si on le sépare auparavant, mais cependant après la décomposition complète du chloride, et qu'on traite le produit par l'éther, celui-ci dissout un corps huileux et laisse une poudre jaune, qui est l'acide chloronaphtalique. Pour le purifier, on le dissout dans de l'alcool bouillant auquel on a ajouté un peu d'hydrate potassique; on décante la dissolution de ce qui aurait pu ne pas se dissoudre; on sursature alors la potasse avec de l'acide nitrique, et on laisse refroidir. L'acide se dépose en longues lames fines réunies deux à deux de manière à former des angles rentrants. Il est jaune, transparent, sans odeur, inaltérable à l'air; il fond à 200° et se prend en forme cristalline par le refroidissement. Ces cristaux sont des prismes rectangulaires avec des angles rentrants aux faces terminales. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillant.

Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . .	57,80	20	58,01
Hydrogène. .	2,41	10	2,55
Chlore. . .	16,68	2	16,79
Oxygène . .	23,11	6	22,64

$= C^{20} H^{10} Cl^2 O^6$. L'analyse du sel barytique prouva que sa formule est $H^2O + C^{20} H^8 Cl^2 O^5$.

L'acide chloronaphtalique produit avec les bases des sels qui sont tous colorés, et qui présentent toutes les nuances entre le jaune, l'orange et le carmin.

On obtient le *sel potassique* en dissolvant l'acide jusqu'à saturation dans une dissolution bouillante faible d'hydrate potassique dans l'eau ou l'alcool; il cristallise par le refroidissement en aiguilles cramoisies groupées en rayons, on n'a plus qu'à le laver dans un peu d'alcool. Il est très-peu soluble dans l'eau et l'alcool, et renferme 1 atome d'eau de cristallisation.

En dissolvant ce sel dans trente fois son poids d'eau, on peut obtenir par double décomposition les sels suivants :

Le *sel barytique* se précipite peu à peu en aiguilles très-déliées et oranges, qui deviennent rougeâtres par la dessiccation à 100°.

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV,

Les *sels strontianique* et *calcique* se comportent de la même manière.

Le *sel magnésique* ne se précipite pas.

Le *sel aluminique* est un précipité orange.

Les *sels ferreux* et *ferrique* sont des précipités bruns.

Le *sel cadmique* forme de petits cristaux aciculaires rouges, pesants et brillants, qui se groupent en forme de croix.

Le *sel cobaltique* est un précipité carmin.

Le *sel plombique* neutre ou basique est un précipité orange. Il se dépose de sa dissolution dans l'alcool bouillant en prismes soyeux, à 4 pans.

Le *sel cuivrique* présente des aiguilles microscopiques déliées et brillantes, d'un rouge-carmin ; à froid, c'est une masse gélatineuse rouge de sang.

Quand on soumet l'huile extraite par l'éther, et après la séparation de l'éther, à l'action de 5 à 6 fois son poids d'acide nitrique bouillant, et qu'on entretient l'ébullition pendant plusieurs jours, on obtient au fond du vase une liqueur oléagineuse, et le liquide acide renferme de l'acide décatétrylique, de l'acide nitrique et un nouvel acide qui se précipite en gouttes huileuses par la concentration. Cet acide est soluble dans l'eau et s'en sépare par la concentration comme il vient d'être dit. Il forme des sels particuliers qui n'ont pas été examinés.

La partie huileuse qui ne se dissout pas dans l'acide nitrique se dissout dans l'éther et laisse une poudre jaune insoluble qu'on lave avec de l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir cette poudre jaune avec de l'hydrate potassique, elle lui cède de l'acide chloronaphtalique, et il reste une autre poudre jaune qui se dissout dans 30 ou 40 fois son poids d'alcool bouillant, et s'y dépose sous forme de cristaux microscopiques jaunes et brillants. Ce corps a été désigné par le nom barbare de *oxychloronaphtalose*. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à + 95°, et sublime à une température supérieure en longues lames jaunes. L'alcali est sans action, et l'acide nitrique le transforme en acide chloronaphtalique. Il se dissout avec une couleur brune dans l'acide sulfurique, et en est précipité par l'eau. Il se compose de :

Carbone. . . .	56,04
Hydrogène. . .	2,54
Chlore	29,90
Oxygène. . . .	11,52

ce qui s'approche des deux formules $C^{20}H^{10}Cl^4O^4$ et $C^{12}H^6Cl^2O^2$ sans s'accorder parfaitement avec l'une ou l'autre. M. *Laurent* préfère lui attribuer la composition $C^{20}H^8Cl^4O^4$.

En abandonnant la dissolution éthérée à une évaporation très-lente,

il se dépose de petits cristaux incolores mélangés avec un peu de poudre d'acide chloronaphtalique. On lave ces cristaux d'abord avec de l'éther, puis avec de l'hydrate potassique, et ensuite on les dissout dans l'alcool bouillant, où ils cristallisent par le refroidissement en prismes rhomboïdaux obliques. Ce corps a été désigné par le nom encore plus barbare de *oxychloronaphtalonose*. Il fond à 160°, et paraît sublimer sans altération.

Il renferme :

Carbone	31,00
Hydrogène . . .	2,22
Chlore.	61,07
Oxygène	5,71

$= C^9H^6Cl^6O$.

L'huile dans laquelle ces cristaux se sont déposés donne par la distillation du chlorure décahexylique.

PARANAPHTALINE. — On sait que nous croyons connaître actuellement trois corps qui sont, ou bien isomériques avec la formule fondamentale C^5H^4, ou bien qui en sont des modifications polymériques. Ces trois corps sont la naphtaline, la paranaphtaline et le pyrène (Rapport de 1838, p. 446. Éd. S.).

Il y a long-temps que M. *Laurent* a examiné les produits de la réaction de l'acide nitrique sur le premier et le dernier. Mais il n'avait examiné la paranaphtaline que sous le rapport de sa solubilité dans l'acide nitrique. M. *Laurent* (1) a entrepris une recherche plus complète à cet égard, et lui a donné le nom d'*anthracène*, qui est sans aucun doute préférable au premier.

Quand on fait bouillir l'anthracène pendant quelques minutes dans l'acide nitrique, il y a un dégagement abondant d'oxyde nitrique et l'anthracène se transforme en une huile pénétrée d'aiguilles cristallines qui surnage sur l'acide. A cette époque l'opération est terminée, on décante l'acide et on lave avec de l'eau la partie non dissoute. Elle se compose de trois substances distinctes, dont l'une est presque insoluble dans l'éther, dont la seconde ne s'y dissout que difficilement, et dont la troisième y est très-soluble. Elles sont toutes des combinaisons d'acide nitrique ou d'acide nitreux avec un oxyde organique. A une certaine température élevée elle s'enflamme avec une faible détonation et brûle avec une flamme rouge.

Celle de ces substances qui pour ainsi dire est insoluble dans l'éther, est jaune; elle fond et se prend par le refroidissement en masse composée d'aiguilles cristallines, sur lesquelles se dépose un sublimé aciculaire, probablement du même corps. Elle est un peu soluble dans

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXII, 415.

l'alcool et l'éther bouillants et y cristallise en petits prismes terminés en pointes. L'acide sulfurique la dissout et l'abandonne de nouveau quand on ajoute de l'eau. Une dissolution alcoolique bouillante d'hydrate potassique ne l'attaque que fort lentement.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	72,3	30	72,6
Hydrogène. . .	3,8	18	3,5
Nitrogène. . . .	5,9	2	5,6
Oxygène. . . .	18,0	6	18,3

$= C^{30}H^{18}O + N^2O^5$. M. *Laurent* l'appelle *nitrite d'anthracénise* et lui attribue la formule $C^{30}H^{18}O^3 + N^2O^3$.

Celle de ces subtances qui est mieux soluble dans l'éther, est orange; elle fond à une température élevée, et se prend en masse composée d'aiguilles. Elle est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool bouillant et se dépose sous forme d'une poudre jaune qui présente à peine des traces de cristallisation. Elle se dissout mieux dans l'éther, et se dépose aussi sous forme d'une poudre jaune. L'acide sulfúrique la dissout avec une couleur brune et l'abandonne de nouveau quand on ajoute de l'eau. Quand on la fait bouillir dans une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, elle se décompose, et l'eau précipite de cette dissolution des flocons bruns qui ressemblent à l'acide ulmique.

Elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	64,70	15	64,20
Hydrogène. . .	3,44	20	3,49
Nitrogène. . . .	9,56	2	9,80
Oxygène. . . .	22,30	4	22,51

$= C^{15}H^{10}O + N^2O^3$. M. *Laurent* l'appelle *binitrite d'anthracénise*, et lui attribue, sans raison, une formule où il double le nombre d'atomes $= C^{30}H^{20}O^2 + 2N^2O^3$.

La combinaison la plus soluble dans l'éther ressemble à une résine orange; elle est très-soluble dans l'éther, fond très-facilement, mais se décompose aisément et produit des vapeurs rouges, un sublimé cristallin, et un résidu abondant de charbon.

Elle est composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	51,8	10	51,2
Hydrogène. . .	4,6	8	3,4
Nitrogène. . .	—	2	11,9
Oxygène. . . .	—	5	33,5

Comme le nitrogène n'a pas été déterminé par l'analyse, on peut moins se fier aux résultats de cette analyse. On en peut déduire la formule

$C^{10}H^8O^2 + N^2O^3$. M. *Laurent* l'appelle *trinitrite hydraté d'anthracénise* et lui attribue la formule $C^{30}H^{18}O^3 + 3N^2O^3 + 3H^2O$. Il est évident que les formules ont été faites d'après la nomenclature et qu'on a voulu avoir un nitrite, binitrite et trinitrite.

Si, au lieu d'interrompre la réaction de l'acide nitrique sur l'anthracène, on la prolonge jusqu'à ce que tout soit dissous, ce qui exige quelques heures, le liquide acide dépose des aiguilles cristallines par le refroidissement, et leur nombre augmente quand on ajoute de l'eau. Après avoir été lavées dans l'alcool et séchées, elles présentent une masse jaune, fusible, qui cristallise en aiguilles par le refroidissement. Elle est insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'éther et l'alcool. Quand on l'échauffe rapidement, elle détone. Elle renferme :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	67,4	30	67,8
Hydrogène. . . .	3,6	18	3,3
Nitrogène.	5,8	2	5,2
Oxygène	23,2	8	23,7

$= C^{30} H^{18} O^3 + N^2 O^5$. M. *Laurent* l'appelle *nitrite hydraté d'anthracénose* et lui attribue la formule $C^{30} H^{16} O^4 + N^2 O^3 + H^2O$.

Quand on chauffe ces combinaisons, et surtout la dernière, entre deux verres de montre, ou mieux encore, entre deux capsules de porcelaine, dont celle de dessus est plus plate et contient un peu d'eau pour l'empêcher de s'échauffer trop, on obtient un sublimé qu'on recueille de temps en temps. Au commencement ce sublimé est incolore, mais il devient jaune vers la fin. Il est composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	79,35	30	79,61
Hydrogène. . . .	3,49	16	3,45
Oxygène.	17,10	5	17,29

$= C^{30} H^{16} O^5$. M. *Laurent* l'appelle *anthracénuse* et lui attribue la formule $C^{30} H^{14} O^5$, en admettant cependant que la première formule s'accorde mieux. La cause pour laquelle il adopte la formule la moins exacte, est évidemment la nomenclature; car, d'après la première formule, cette combinaison n'est autre chose qu'un oxyde supérieur de la combinaison précédente et la série des noms serait interrompue.

Lorsqu'on traite l'anthracène par le chlore, elle produit de l'acide chlorhydrique et se combine avec le chlore. Le gaz doit être en excès et rester au-dessus de la combinaison pendant 48 heures. Cela posé, on fait bouillir le produit avec un peu d'éther qui extrait l'anthracène; s'il en reste qui ne soit pas décomposée on lave avec un peu d'éther froid et l'on dissout le reste dans une grande quantité d'éther bouillant, qui dépose le chlorure, par l'évaporation spontanée, en lames allongées jaunâtres

et brillantes. Ce chlorure est fusible et sublime un peu pendant cette opération. Il est composé de .

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	69,25	15	69,4
Hydrogène. . . .	3,80	10	3,7
Chlore.	26,95	2	26,9

$= C^{15} H^{10} Cl^{2}$. M. *Laurent* l'appelle *chloranthracénèse* et lui attribue la formule doublée $C^{30} H^{20} Cl^{4}$, suivant l'exigence de la nomenclature.

Il serait à désirer que ce chimiste distingué et zélé accordât plus d'attention aux faits qu'il découvre avec tant d'habileté, qu'à ce genre de théorie qu'on ne peut à peine appeler autrement qu'un préjugé scientifique.

Acide rhodizonique. — M. *Heller* (1) a proposé une méthode plus sûre pour purifier l'acide rhodizonique (Rapport de 1838, p. 492. Éd. S.).

On écrase sous du naphte la masse noire qu'on obtient par la préparation du potassium, et, quand elle est réduite en poudre fine, on l'exprime et on la lave avec de l'alcool de 0,840 tant que celui-ci en est coloré en rouge-hyacinthe. Le corps coloré qu'on extrait est inconnu jusqu'à présent. On agite le résidu avec le 1/3 de son volume d'eau, puis on ajoute assez d'alcool pour que la partie insoluble se dépose. La liqueur filtrée est colorée en brun par un autre corps étranger qu'on peut précipiter en ajoutant une nouvelle proportion d'alcool. On répète cette expérience jusqu'à ce que la liqueur qui traverse le filtre soit jaune. La masse lavée se compose actuellement de carbonate et de rhodizonate potassique. On sature alors, aussi exactement que possible, le carbonate potassique par de l'acide sulfurique étendu, et l'on obtient une liqueur alcaline brun-jaunâtre qu'on précipite par l'alcool et qu'on filtre. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait éloigné tout le carbonate potassique sans décomposer le rhodizonate, qu'on lave avec de l'alcool et qui a une couleur rouge plus ou moins foncée suivant qu'il renferme plus ou moins de sulfate potassique. On en extrait l'acide avec de l'alcool concentré et de l'acide sulfurique, et l'alcool le fournit en cristaux oranges. Si, au contraire, on précipite la dissolution du sel potassique par de l'acétate plombique et qu'on décompose l'acide par de l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide en cristaux bleu-verdâtre doués de l'éclat métallique. M. *Heller* envisage les premiers comme étant les plus purs (comp. les données de M. *Werner* qui diffèrent, Rapp. de 1839, page 601). M. *Heller*, en opposition avec M. *Thaulow* (ibid., page 603), prétend que l'acide rhodizonique est composé de $C^{3} O^{5}$; mais il n'a pas communiqué ses nouvelles expériences. Ce sujet mérite cependant d'être examiné à fond, car ce serait certainement un rapport d'atome très-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 232.

extraordinaire que l'atome de l'acide fût $C^7 O^7$, et qu'il saturât 5 atomes de base. D'un autre côté on reste d'accord avec les rapports ordinaires, en supposant que cet acide sature 2 atomes de base; le sel plombique serait basique dans cette supposition. Une analyse du sel potassique devrait pouvoir lever tous ces doutes.

Croconate cuivrique. — M. *L. Gmelin* (1) a examiné le croconate cuivrique. La meilleure manière de l'obtenir est de mélanger une dissolution chaude de croconate potassique avec la dissolution du sel cuivrique. Le sel en question se dépose par le refroidissement en petits prismes rhomboïdaux qui réfléchissent une lumière bleuâtre, qui ont un demi-éclat métallique, qui sont jaune-brunâtre par réfraction, et qui donnent une poudre jaune. Ces cristaux renferment 3 atomes d'eau, dont 2 atomes s'échappent lentement à +100°; à partir de cette température ils ne perdent rien jusqu'à 162° où ils commencent à se décomposer. Quand on détruit ce sel par la distillation sèche, on obtient une eau jaune et acide qui partage l'odeur du vinaigre de bois, et qui est due à la présence du dernier atome d'eau. L'eau exerce donc ici une action analogue à celle qu'elle exerce dans la distillation sèche d'oxalates hydratés. Quand on chauffe le sel à l'air jusqu'à ce qu'il se décompose, il pousse de longs fils de cuivre doués de l'éclat métallique, et qui s'oxydent bientôt après. Chauffé rapidement il se décompose avec une faible détonation et lance des étincelles. L'analyse du sel cristallisé a fourni :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	23,61	5	23,36
Hydrogène. . . .	2,32	6	2,23
Oxygène.	43,34	7	43,41
Oxyde cuivrique.	30,73	1	31,00

$=CuO+C^5O^4+3H^2O$. Ce sel n'est pas un sel d'oxyde cuivreux; car quand on traite sa dissolution dans l'eau chaude qui est jaune, par de l'hydrate potassique, il se précipite de l'hydrate d'oxyde cuivrique bleu qui se redissout dans un excès de potasse; ce sel se dissout en outre dans l'ammoniaque avec une couleur bleue.

Pouvoir décolorant du charbon. — M. *Herberger* (2) a fait des expériences comparatives sur le pouvoir des différentes espèces de charbon, d'enlever les matières colorantes à des liquides de nature diverse, et a communiqué ses résultats dans un tableau qu'on trouvera dans son mémoire.

Analyses de végétaux. — N. *Genest* (3) a comparé les cortex angusturæ veræ et falsæ. La décoction de l'écorce véritable donne un préci-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXVII, 58.
(2) Jour. für pr. Chemie, XXI, 430.
(3) Journ. de Chim. méd., VI, 238, s. de série.

pité jaune abondant avec le nitrate argentique et l'acide sulfurique, tandis que la fausse n'en donne pas.

M. *Reinsch* (1) a analysé la racine de æthusa meum; M. *Riegel* (2) a analysé radix levistici et radix hellebori nigri; M. *Braconnot* (3) a analysé la betterave blanche. MM. *Schlesinger* (4) et *Bocklig* (5) ont analysé plusieurs parties de cannabis sativa. M. *O'Shaugnessy* (6) a fait quelques expériences sur le cannabis indica et ses propriété narcotiques. M. *Bohlig* (7) a analysé l'urticadioica; M. *Wittstein* (8) la brayera anthelmintica; MM. *Osmin Hervy* (9), *Girardin* (10) et *Preisser* (11) le polygonum tinctorium; M. *Pagenstecher* (12) le linum catharticum; MM. *Osmin Hervy* (13) et *Plagne* (14) la canne à sucre; M. *Leroy* (15) les têtes de houblons; M. *Schlesinger* (16) la graine de digitalis sanguinea; M. *Reinsch* (17) les dattes; M. *Zeneck* (18) les raisins du Rhin. M *Marchand* (19) a examiné le lait de l'arbre de la vache.

(1) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 265.
(2) Ibid., 526, et Archiv. der Pharm., XXIV, 30.
(3) Ann. de Ch. et de Phys., LXII, 422.
(4) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 490.
(5) Ibid., 519.
(6) Ibid., 523.
(7) Ibid., 519.
(8) Buchner's Rep. Z. R., XXI, 24 et 95.
(9) Journ. de Pharm., XXVI, 290.
(10) Ibid., 544.
(11) Ibid.
(12) Buchner's Rep. Z. R., XXII, 311.
(13) Journ. de Pharm., XXVI, 569.
(14) Ibid., 248.
(15) Journ. de Ch. méd., VI, 3.
(16) Buchner's Rep. Z. R., XXI, 316.
(17) Ibid., 36.
(18) Ibid., XIX. 157.
(19) Journ. für pr. Chem., XXI, 43.

CHIMIE ANIMALE.

Éléments de chimie médicinale appliquée, par J.-F. Simon. — La chimie animale a été enrichie pendant le cours de l'année 1840 par un ouvrage nouveau de M. *Franz Simon* : les *Éléments de chimie médicinale appliquée*. La première partie, qui renferme la chimie animale proprement dite, est déjà publiée. La seconde partie, qui est destinée à traiter de l'application de la chimie animale à la physiologie et à la pathologie, n'a pas encore paru. Cet ouvrage renferme l'ensemble de tout ce qui a été publié sur ce sujet avant et pendant l'année 1840, augmenté considérablement par les travaux de l'auteur lui-même, sur lesquels il assied des opinions dans le détail desquelles il m'est impossible d'entrer, car elles sont répandues dans tout l'ouvrage, et se lient si intimement à ce qui précède, qu'il faudrait rendre compte en même temps de tout le contenu. En invitant le lecteur à consulter pour ces détails l'ouvrage lui-même, dont aucun ami de la science ne voudrait être privé, je me bornerai dans ce compte-rendu à faire ressortir les faits nouveaux les plus importants, et chacun à sa place.

Lorsqu'on entreprend une exposition purement chimique du règne animal, il se présente dès l'abord la difficulté de classer les matières de telle façon que cette exposition contribue à rendre nos idées plus claires. Selon moi il n'existe jusqu'ici d'autre mode de classification que l'exposition anatomique et physiologique ; mais quand on veut traiter à part ce qui est du ressort de la chimie, comme de la chimie pure, ce système tombe, et l'on a de la peine à en trouver un autre qui satisfasse pleinement et sous le point de vue scientifique. M. Simon a cherché une base chimique pour sa classification, et il l'a trouvée dans la manière dont les matières animales se comportent avec les solvants ordinaires, l'eau, l'alcool et l'éther, et les a divisées en quatre groupes, savoir : 1° les matières insolubles dans les trois solvants ; 2° les matières solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool anhydre et l'éther ; 3° les matières solubles dans l'eau et l'alcool anhydre, et insolubles dans l'éther ; et 4° les matières insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool et l'éther (les espèces de graisses). Mais par cette classification on réunit dans un même groupe des matières qui

n'appartiennent point ensemble, et au contraire on en sépare d'autres qui sont presque identiques ; ainsi, par exemple, la fibrine appartient au premier groupe, et l'albumine au second. Les matières qui constituent certains tissus, tels que la peau (corium), les tendons, les ligaments, les membranes, etc., etc., n'ont point trouvé de place dans le premier groupe qui comprend néanmoins l'épiderme, les cheveux et la corne. Il me semble que l'ordre alphabétique restera le plus commode, et sera préférable jusqu'à ce qu'on ait trouvé une base purement chimique, qui permette de classer tous les produits du règne animal.

Parmi les faits nouveaux que M. *Simon* a ajoutés à son ouvrage, se trouve un tableau qui représente les modifications qu'éprouvent les dissolutions des matières solubles quand on les mêle avec des dissolutions de divers réactifs chimiques. Ce tableau est très utile pour reconnaître la présence de ces matières, et pour y découvrir des corps qui leur sont étrangers. Mais il est très difficile de dresser des tableaux de ce genre qui réunissent les différentes réactions et auxquels on puisse se fier entièrement, de manière qu'ils répondent au but qu'on se propose.

Quand on a une substance animale isolée et dissoute et qu'on traite sa dissolution par différents réactifs, il arrive souvent que quelques-uns d'entre eux produisent des précipités abondants qui renferment la totalité ou la plus grande partie de la substance animale dissoute. Ce sont là les véritables caractères, ainsi que les cas où il ne survient aucune modification. Mais il y a quelques réactifs qui ne produisent qu'une opalisation, qu'un léger trouble ou un faible précipité, quelle que soit la quantité des matières qu'on fasse réagir. Ces dernières réactions sont de deux espèces : ou bien elles sont dues à une métamorphose qui commence immédiatement ou après quelques instants et qui continue ensuite ; ou bien, et c'est ce qui est le plus ordinaire, elles sont dues à des matières étrangères qui n'avaient pas été entièrement séparées et qui peuvent être de nature différente suivant le mode de préparation. De là vient que les résultats d'un chimiste varient de ceux d'un autre. Il est donc de la plus grande importance, dans la rédaction d'un tableau de ce genre, de distinguer les réactions réelles, de celles qui ne le sont pas ; car quand on n'a pas l'habitude de saisir les différences de ces dernières, on peut souvent être induit en erreur. L'auteur ne paraît pas avoir porté suffisamment son attention sur cette circonstance.

FORCE ÉLECTRIQUE DU GYMNOTE ÉLECTRIQUE. — M. *Faraday* (1) a eu l'occasion de faire quelques expériences avec le gymnote électrique, et a confirmé les résultats généraux qu'on avait déduits des expériences avec le *raya torpedo*, savoir : que ce poisson possède sous la peau un organe double particulier pour produire les décharges électriques, dont

(1) Pogg. Ann., Ergænz. Bd., 1840, I, 345.

l'extrémité située dans la tête est le pôle positif relativement à tous les points situés plus près de la queue et dont l'extrémité située dans la queue est le pôle négatif relativement aux parties plus rapprochées de la tête; ainsi chaque fraction de cet organe peut produire une décharge électrique, dont l'intensité est d'autant plus considérable que la fraction est plus grande et dans laquelle l'extrémité tournée du côté de la tête est toujours positive et celle tournée vers la queue toujours négative. Il paraît que ce poisson peut se servir à volonté de l'un ou de l'autre de ces organes ou des deux à la fois.

Du reste, M. *Faraday* a obtenu des étincelles, soit directement, soit par induction, des décompositions chimiques, et tous les autres phénomènes électriques observé sauparavant sur le raya torpedo.

M. *Faraday* termine son mémoire par quelques questions relatives au rapport de l'électricité avec la force des nerfs. « Quoique je n'aie pu me convaincre jusqu'à présent par des faits que le *fluidum nerveum* soit uniquement de l'électricité, dit M. *Faraday*, je ne puis croire que l'agent du système nerveux soit une force inorganique ; et si nous sommes fondés à croire que la polarité magnétique soit un genre de force plus élevé que l'électricité, nous pouvons supposer avec autant de raison que la force des nerfs est d'un genre encore plus élevé. » Cet illustre savant ne s'est pas exprimé bien clairement, à ce qu'il me semble ; mais, il faut le dire, ce n'est pas chose aisée que d'avoir une idée claire et arrêtée d'un phénomène que nous sommes au point de saisir, à en juger d'après les expériences, mais qui est caché derrière un voile que ces dernières ne pourront peut-être jamais faire disparaître.

SANG. CORPUSCULES DU SANG. — M. *Gulliver* (1) a examiné la grandeur relative des corpuscules de sang de 140 espèces différentes de mammifères. Comme ces résultats sont plutôt du ressort de l'anatomie microscopique, je n'entrerai dans aucun détail à leur égard. M. *Gulliver* remarqua que les corpuscules du sang ont une grande tendance à changer de grandeur et de forme d'après les circonstances extérieures ; de sorte qu'il n'y a probablement pas de sujet de recherches microscopiques d'une nature aussi délicate et aussi difficile à observer que le sang dans l'état où les corpuscules ne sont pas modifiés. Si, par exemple, on effraie un animal de la famille des cerfs, avant de lui faire une piqûre d'aiguille, on obtient une goutte de sang où presque tous les corpuscules ont changé de forme et ont pris des formes irrégulières. C'est à cette cause que M. *Gulliver* attribue les différences nombreuses qui existent entre les différents observateurs.

BRUN DE SANG. HÆMAPHÆINE. — M. *Simon* (2) nous a fait connaître un

(1) L. and E. Phil. Mag., XVI, 23, 105, 195 ; XVII, 335.
(2) Simon's Handbuch der angew. med. Chemie, I, 328.

nouvel élément coloré du sang qu'il a découvert, et auquel il attribue la couleur jaunâtre que présente le sérum après en avoir séparé le caillot. Il l'a appelé *hæmaphæine*. Pour l'obtenir, on lessive du sang sec avec de l'eau bouillante, on le sèche de nouveau, et on le réduit en poudre fine. On faitbouillir cette dernière dans l'éther tant que quelque chose se dissout, puis on traite le résidu non dissous par de l'alcool de 0,833, auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique. On sature la dissolution alcoolique acide par du carbonate ammonique, on filtre pour séparer le sulfate ammonique, on distille la liqueur, et on l'évapore à siccité au bain-marie; on reprend ensuite par de l'alcool renfermant un peu d'ammoniaque, et l'on évapore de nouveau à siccité. En traitant le résidu par l'éther, ce dernier devient brun et renferme en dissolution un mélange de graisse et de brun de sang; en ajoutant de l'eau chaude, il devient jaune et extrait les sels et l'extrait alcoolique avec un peu de brun de sang; enfin on fait bouillir le résidu dans de l'alcool, qui devient brun en dissolvant le brun de sang et un peu d'hématine. On évapore cette dissolution à siccité et on reprend par l'alcool froid, qui dissout le brun de sang et laisse l'hématine non dissoute.

L'évaporation de cette dernière dissolution alcoolique fournit l'hæmaphæine pure sous forme d'une masse brune, qui se laisse réduire avec peine en une poudre d'un brun un peu plus clair. Elle se décompose à une température élevée sans fondre, mais elle répand des vapeurs ammoniacales; elle s'allume et brûle avec une flamme claire, et laisse très-peu de cendres, qui renferment à peine des traces de fer. Elle se dissout en très-petite quantité dans l'eau et la colore en jaune; l'eau bouillante en devient jaune-foncé et dépose par le refroidissement des flocons bruns. L'alcool froid la dissout facilement en se colorant en brun-rouge, et la dépose aussi en flocons par l'évaporation. Elle communique à l'éther une faible couleur jaune-brun. Relativement aux réactions auxquelles elle donne lieu avec les acides et les alcalis, on sait seulement qu'elle se dissout en plus grandes proportions dans de l'eau qui renferme un alcali, et que ni les acides ni les alcalis n'altèrent sa couleur. Quand on ajoute à sa dissolution alcoolique autant d'eau que possible sans la troubler, elle donne des précipités bruns avec les sels des oxydes de mercure, d'oxyde argentique, d'oxyde cuivrique, d'oxyde plombique et d'oxyde ferrique. Ces précipités sont insolubles dans l'acide acétique.

Il n'est pas facile de décider si cette substance, telle qu'elle a été décrite, entre comme élément dans le sang frais, ou bien si elle n'est pas plutôt un produit de métamorphose résultant de la méthode analytique. Cette dernière supposition paraîtrait la plus probable, car la matière jaune extractive dissoute dans le sérum suffit pour lui donner sa couleur.

HÉMATINE. — Le résidu de la préparation du brun de sang est, d'a-

près M. *Simon*, de l'hématine pure à l'état coagulé. M. *Simon* recommande cette méthode pour cette raison comme la plus sûre pour obtenir l'hématine pure.

Globuline. — M. *Simon* croyait avoir trouvé que la globuline est identique avec le fromage de lait ou la caséine (Rapp. de 1840, p. 516), et que le cristallin de l'œil renferme aussi de la caséine. Je lui ai fait quelques objections à cet égard, et entre autres sur ce qu'il faisait un seul et même corps de plusieurs corps qui ont des caractères particuliers et bien déterminés quoiqu'ils se ressemblent, du reste, sur d'autres points. M. *Simon* a fait à cette occasion des expériences (1) très-intéressantes pour donner à l'élément principal de la globuline ou au cristallin de l'œil le caractère du fromage, en leur ajoutant du sucre de lait et de la présure et inversement, pour donner au fromage le caractère de la globuline en lui enlevant ces matières. Je renvoie pour les détails à l'ouvrage même ; car rien n'est décidé à cet égard.

Analyses du sang. — M. *Simon* (2) a fait des analyses du sang de différentes espèces d'animaux. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau qui suit.

(1) Simon's Handb. der angew. med. Chemie. I, 85, et Journ. für pr. Ch., XIX, p. 257.

(2) Archiv. der Pharm., XVIII, 33 ; XXI, 269.

ESPÈCES DE SANGS.	EAU.	RÉSIDU SOLIDE.	FIBRINE.	GRAISSE.	ALBUMINE.	GLOBULINE.	HÉMATINE.	MATIÈRES extractives et sels.
Sang d'un jeune homme de 17 ans	791.900	208.100	2.011	1.978	75.590	105.165	7.181	14.174
— d'une jeune femme de 28 ans	798.656	201.344	2.208	2.713	77.610	100.890	5.237	9.850
— d'une jeune fille de 3 ans 1/2	757.831	242.269		3.393	109.080	106.650	8.726	14 500
— d'une femme de 40 ans atteinte de pneumonie	839.848	160.152	9.152	2.265	100.415	34.730	1.800	8.003
— d'un homme de 40 ans affecté id.	803.179	196.821	5.632	4.336	121.721	52.071	2.752	10.309
— d'un homme de 60 ans avec commenc. de phthisie pulmonaire	803.404	195.009	3.443	0.697	102.100	74.948	2.466	11.258
— d'un homme de 50 ans atteint de diabète	794.663	205.337	2.432	2.010	114.570	66.330	5.425	11.570
— d'une femme de 20 ans id.	789.490	210.510	2.370	3.640	86.000	98.500	5 100	14.900
— d'un homme de 40 ans affecté de la maladie de Bright	830 590	169.420	7.046	2.403	103.694	40.151	3 808	12.348
— d'un homme de 30 ans id. id.	826.891	173.109	3.060	1.860	109.432	41.300	4.377	13.280
— d'un homme de 20 ans id. id.	823.461	176 539	5.000	2.520	97.010	54.099	5.100	12.819
— d'une femme enceinte de 20 ans	806.898	182.322	2.102	3.041	72.200	89.300	7.600	7.980
— menstruel	785.000	208.170		2 580	76.540	109.650	10.752	8.600
Sang de la carotide d'un cheval morveux				0.800	34.000	58.000	2.100	3.000
— de la veine jugulaire id.				1.000	37.500	56.200	2.300	4.000
— de la veine porte id.				1.200	35.000	57.800	2.500	4.500
— artériel id.	760.084	239.952	11.200	1.856	78.880	136.148	4.872	6.960
— veineux id.	757.351	242.649	11.350	2.290	85.875	128.698	5.176	9.160
— de la veine porte id.	724.972	257.028	8.370	3.186	92.409	152.592	6.600	11 880
— veineux de cheval	806.563	199.437	4.747	5.149	62.272	95.937	4.254	12.454
— du même cheval	808.809	191.191	9.011	4.820	103.740	54.600	4.360	14.650
— de bœuf frais	795.000	205.000		5.590	95.050	83.836	6.335	11.187
— de veau frais	777.279	222.721	2.600	4.191	83.925	105.925	24.44	
— de carpe	872.000	128.000		2.967	83.850	21.410	3.225	6.129
— de tanche	900.000	100.000		4.630	68.800	13.800	1.850	2.770
— de crapaud variable	848.200	151.800		9.607	112.330	21.860	7.893	2.429
Chyle d'un cheval	940.670	59.330	0.440	1.186	42.717	0.474		8.360

Pour déterminer la quantité de fibrine contenue dans le sang, M. *Simon* recueille ce dernier dans un flacon qui renferme des morceaux de métal, pesés seuls d'abord, puis avec le flacon, et enfin quand le flacon est plein de sang. En agitant le sang avec ces fragments de métal, ils se recouvrent de fibrine ; on les lave ensuite avec de l'eau, on les sèche et on les pèse, et l'on peut ainsi en déduire le poids de la fibrine en évitant des pertes. Le sang menstruel ne renferme pas de fibrine. M. *Simon* ajoute dans une note particulière que le caillot de sang, qui ne peut pas se former sans la présence de la fibrine, renfermait 8,3 pour 100 d'hématine. Si l'on essaie, d'après ce résultat, de calculer la quantité de fibrine contenue, en se servant du nombre 10,73 (quantité d'hématine contenue dans 100 parties de sang), il suppose un caillot de sang de 129,52, dans lequel on doit trouver 9,12 de fibrine après avoir soustrait l'hématine et la globuline ; mais si l'on fait la somme des quantités trouvées par l'analyse, on obtient 203,120 ; de sorte qu'il ne reste presque plus rien pour la fibrine.

COMPOSITION DIFFÉRENTE DU SANG PENDANT LES MALADIES. — MM. *Andral* et *Gavarret* (1) ont fait une recherche très-détaillée sur les modifications que présente le sang pendant les différentes maladies. Je n'entrerai pas dans tous les détails, car ce sujet est plutôt du ressort de la pathologie. Cet ouvrage embrasse les recherches du sang de 200 malades retiré par 300 saignées. Il est évident que, dans un travail qu'on entreprend sur une aussi grande échelle, on ne peut pas apporter toute l'exactitude que des analyses précises exigent ; mais ces dernières, quand il s'agit de pathologie, ne sont nécessaires que rarement et dans certains cas seulement. C'est pour cette raison qu'ils ont choisi la méthode la plus courte pour analyser le sang, c'est-à-dire celle de MM. *Dumas* et *Prévost* (Rapport de 1824, page 233), qui consiste à prendre une quantité donnée de sang, la laisser se séparer en caillot et sérum, à laisser égoutter le premier, à le sécher et le peser. On évapore aussi le sérum à siccité ; on pèse le résidu, on le brûle et on pèse les cendres. On détermine la fibrine sur une nouvelle portion du même sang en le fouettant ; on la sèche, on la pèse, et on retranche son poids du poids du caillot : la différence donne le poids des corpuscules de sang ; et en retranchant la somme de ces matières et des matières séchées du sang employé, on a le poids de l'eau. De cette manière on n'obtient que cinq résultats pour chaque analyse, savoir : l'eau, la fibrine, les corpuscules du sang, les matières organiques dissoutes dans le sérum, et les matières inorganiques de cette dernière. En comparant ces analyses entre elles, on peut se faire une idée des variations des quantités relatives des éléments qui accompagnent les différentes maladies et, sous ce point de vue, on a

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXV, 225.

fait un grand pas relativement à l'application des recherches de chimie animale à la médecine.

Maintenant il se présente une autre question, qui exige une bien plus grande exactitude chimique et des connaissances plus profondes en chimie animale que n'exigeaient les expériences que nous venons de rapporter, savoir : de déterminer de petites quantités de matières étrangères au sang et qui caractérisent certaines maladies, telles que le sucre de raisin, pour des diabètes, la matière colorante de la bile dans la jaunisse, etc., etc..

MM. *Andral* et *Gavarret* ont classé leur travail d'après les circonstances de maladies dans lesquelles la quantité de l'un ou de l'autre élément se trouve modifiée ou inaltérée. La première classe se compose des maladies *pendant lesquelles la fibrine est en plus grande abondance, qu'à l'état naturel;* ici appartiennent les fièvres inflammatoires, ainsi que des inflammations chroniques plus considérables, le rhumatisme aigu, le rhumatisme chronique, l'érysipèle (rosène), la phthisie pulmonaire, surtout tuberculeuse.

Les analyses de M. *Simon,* citées plus haut, s'accordent avec ces données. La seconde classe comprend toutes les fièvres qui ne sont pas inflammatoires, telles que intermittentes, rémittentes, et celles suivies d'éruptions, dans lesquelles *la fibrine reste dans son état primitif ou* DIMINUE *en quantité* et où *la quantité des corpuscules du sang reste invariable ou* AUGMENTE. La troisième comprend la chlorose où *la quantité des corpuscules du sang diminue,* et la quatrième, la maladie de Bright dans laquelle l'albumine s'échappe avec l'urine, d'où il résulte que *l'albumine se trouve en moindre proportion dans le sérum.*

Les données de M. Simon diffèrent dans ces derniers cas ; car l'albumine augmente dans les trois cas, mais la globuline diminue de moitié. Les variations extrêmes de ces éléments sont : la fibrine varie entre 1 et 10 millièmes du poids du sang, les corpuscules du sang entre 21 et 185 ; le résidu solide du sérum entre 57 et 104, et l'eau entre 725 et 875 ou même 900.

Les éléments du sang éprouvent aussi une modification quant à leur quantité, modification qui dépend de la nature des différentes maladies, quand la maladie est complexe. La diminution qu'éprouvent les corpuscules du sang par les saignées, est très-différente suivant les individus ; ainsi cette diminution peut n'être que de 2 p. 100 chez une personne, tandis que chez une autre où les circonstances paraissent être les mêmes, elle peut aller à 50 p. 100.

SANG BLANC. — M. *Mareska* (1) a examiné un sang blanc laiteux, dont le sérum rougissait le tournesol et qui renfermait, sur 100 parties,

(1) Journ. de Ch. med., VI, 65.

4,2 de graisse, 6,4 d'albumine, 1,0 d'extrait aqueux et de sels, 0,9 extrait alcoolique et 87,5 d'eau. La cause de la réaction acide était une abondance de sels acides à acides gras qui y étaient contenus.

CERVEAU. — L'examen des différentes espèces de graisses que M. *Couerbe* a trouvées dans le cerveau (Rapp., 1835, p. 432, Éd. S.), a fait l'objet de plusieurs recherches. M. *Simon* (1) a répété les expériences de M. *Couerbe*, et est arrivé, somme totale, au même résultat. M. *Frémy* (2), au contraire, a observé que le cerveau renferme, outre la cholestérine et la graisse ordinaire, un nouvel acide gras, soit à l'état libre, soit combiné avec un alcali, et qu'il a appelé *acide cérébrique*.

M. *Frémy* coupe le cerveau frais en petits morceaux et les fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool, qu'il décante pendant qu'il est chaud. Enfin il arrose le résidu avec de l'alcool et le laisse en contact avec ce dernier pendant quelques jours. L'alcool extrait l'eau et un peu d'acide cérébrique qu'on peut recueillir sur un filtre après qu'il s'est déposé. La partie insoluble s'est durcie pendant cette opération, et on peut l'exprimer. On fait bouillir le résidu pressé, à plusieurs reprises, avec de l'éther, tant que celui-ci en dissout. On distille les dissolutions éthérées jusqu'à siccité, et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool anhydre qui dissout l'élaïne, la cholestérine, l'acide cérébrique, l'acide oléique et l'acide margarique, et qui dépose par le refroidissement la cholestérine et l'acide cérébrique, qu'on sépare avec de l'éther froid; celui-ci dissout la cholestérine, et laisse dans le résidu l'acide cérébrique, souillé par les bicérébrate, margarate et oléate alcalins. En le faisant bouillir avec de l'alcool acidulé par de l'acide sulfurique, le sulfate alcalin se sépare à l'état solide. L'acide cérébrique se dépose par le refroidissement, tandis que l'acide oléique et l'acide margarique restent dans la dissolution. En saturant cette dernière avec de l'ammoniaque et évaporant, il se précipite un peu d'élaïne; mais le savon ammoniacal reste dissous, et on peut en retirer l'acide oléique et l'acide margarique par la voie ordinaire.

La partie du cerveau qui ne se dissout pas dans l'éther, est composée d'albumine souillée par du cérébrate alcalin. On la fait bouillir avec de l'alcool acidulé par de l'acide chlorhydrique, l'acide cérébrique se dissout dans l'alcool et se dépose par le refroidissement.

La composition et les propriétés de l'acide cérébrique n'ont pas encore été communiquées.

Ces expériences ont suscité une discussion entre M. *Couerbe* et M. *Frémy*. M. *Couerbe* a déclaré que celui qui répète ses expériences doit arriver aux mêmes résultats que lui, ce que confirment les essais de

(1) Handb. der med. Chemie, I, 292; et Journ. für pr. Chemie, XX, 271.
(2) Journ. de Pharm., XXVI, 769.



M. *Simon* et les expériences plus anciennes de *Vauquelin* et de MM. *L. Gmelin* et *Kühn*. M. *Frémy* d'un autre côté a déclaré que l'éléencéphole de M. *Couerbe* est composée d'élaïne et de cérébrate sodique, que la céphalote est un mélange analogue souillé d'albumine, et que la stéaroconnote est un mélange d'albumine et de cérébrate sodique. L'acide cérébrique renferme du phosphore mais pas de soufre. Le soufre que M. *Couerbe* a trouvé dans les graisses qu'il a examinées est dû à un mélange d'albumine.

Les données que nous possédons jusqu'à présent sur ce sujet, sont trop incomplètes pour permettre de porter un jugement assuré sur cette question.

ANALYSES DE LA SALIVE. — M. *Simon* (1) a fait quelques analyses de la salive et est arrivé au résultat suivant pour 1000 parties :

	Salive d'un homme en bonne santé.	D:o pendant la salivation : elle était très-visqueuse.	D:o d'un cheval malade de la morve ; la salive a été prise dans le duct. stenonianus.
Ptyaline et matière extractive.	4,575	3,600	4,442
Graisse et cholestérine. . .	0,525	6,940	0,120
Extrait soluble dans l'alcool.	—	4,570	—
D : o soluble dans l'eau et sels.	2,430	—	7,128
Caséine.	—	—	5,422
Albumine	—	7,770	0,604
Mucus	1,400	—	—
Eau.	991,225	974,120	982,337

Comme M. *Simon* étend la dénomination de caséine à des substances qu'on ne désigne pas ordinairement de cette manière, il est possible que ce qu'il entend par caséine dans cette analyse, n'ait pas été simplement du fromage, mais aussi de la globuline ; ceci est d'autant plus probable qu'une partie se coagulait par l'évaporation. La ptyaline de la salive de cheval était précipitée par le sous-acétate plombique (2), ce qui n'arrive pas avec la salive de l'homme. Il n'a du reste pas examiné le précipité, pour s'assurer s'il était composé de ptyaline, ou bien s'il renfermait un mélange d'une substance étrangère.

MEMBRANE MUQUEUSE DE L'ESTOMAC. — M. *Deschamps* (3) a examiné la membrane intérieure de l'estomac d'un veau de lait, c'est-à-dire,

(1) Tiré d'un Tableau imprimé sur la composition des fluides animaux, qu'il m'a envoyé.

(2) Handb. der med. Chemie, I, 170.

(3) Journ. de Pharm., XXVI, 412.

la présure. Il paraîtrait d'après ces essais qui sont décrits d'une manière très-confuse, que la substance qui caille le lait est peu soluble dans l'alcool à 27°, et que cette solubilité augmente quand on ajoute du sel marin. Cette membrane avait la faculté de cailler 1800 parties de lait à +50°, après avoir été exposée pendant sept mois dans de l'esprit de vin à 27° sans sel marin, et macérée ensuite à plusieurs reprises et douze jours à la fois dans de grandes quantités d'eau, puis entièrement séchée. La dissolution qu'on obtient en traitant cette membrane par de l'alcool faible et un peu de sel marin a une réaction acide causée par de l'acide chlorhydrique et les trois acides particuliers du beurre. En saturant ces derniers avec de l'ammoniaque, la dissolution se trouble, mais ne perd pas sa propriété de cailler le lait. L'ammoniaque précipite la matière qui a le pouvoir de cailler, sous forme de flocons qui deviennent transparents par la dessiccation, et qui ressemblent ensuite à de l'albumine ou de l'émulsine. L'eau ne les dissout ni ne les ramollit, mais en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique on obtient une dissolution qui caille le lait. Il paraîtrait donc que la substance qui caille le lait dans l'estomac des jeunes animaux est d'une nature différente de la pepsine.

Huile de foie. — M. *Stein* (1) a fait quelques expériences dans le but de séparer l'iode de l'huile de foie véritable, d'où il résulte que l'iode accompagne cette espèce de graisse sous une forme différente d'un simple mélange d'iode libre ou d'iodure sodique libre. Car lorsqu'on saponifie la véritable huile de foie par de la potasse et qu'on sépare le savon au moyen de sel marin, on ne trouve point d'iode dans la dissolution; mais si l'on dissout le savon dans l'eau, et qu'on sépare les acides gras par de l'acide sulfurique, le liquide acide ne renferme pas d'iode, mais il est tout contenu dans les acides gras. En saturant ces derniers par de la potasse ou de la soude, séchant la masse et la carbonisant dans un creuset couvert, on peut en extraire une petite quantité d'iodure en reprenant la masse alcaline par l'alcool.

M. *Stein* envisage donc la carbonisation du savon comme une méthode infaillible pour découvrir de l'iode dans l'huile de foie. En ajoutant une trace d'iode à une huile qui n'en renfermait pas par elle-même, et l'agitant avec de l'alcool, l'alcool se chargeait de l'iode, ce qui n'est pas le cas avec une huile de foie qui en renferme naturellement; en la saponifiant avec de la potasse et séparant le savon par du sel marin, on retrouva l'iode dans l'eau-mère, ainsi que dans les acides gras séparés par l'acide sulfurique.

On pourrait conclure de ces expériences que l'huile de foie qui renferme de l'iode, contient une petite quantité d'un acide gras, dans lequel l'iode entre comme élément constituant d'une manière analogue aux au-

(1) J. für pr. Chemie, XXI, 308.

tres acides gras qui, comme nous l'avons vu, dégagent de l'acide chlorhydrique quand on les traite par le chlore, tandis que du chlore vient occuper la place de l'hydrogène déplacé.

Méconium. — M. *F. Simon* (1) a examiné le méconium d'un nouveau-né. Il était verdâtre, visqueux et poissant ; il se gonflait dans l'eau et présentait ensuite sous le microscope, soit une foule de cellules d'épithélium, soit des corps ronds ressemblant à des corpuscules de sang lavés, et de petites écailles cristallines de cholestérine. Il avait une odeur faible pas désagréable, et une saveur fade et douceâtre. L'éther en retirait une graisse incolore, probablement de la cholestérine, l'alcool un peu de matières extractives et de la résine de bile ; l'alcool étendu d'eau dissolvait de la caséine et du picromel, et le résidu traité par l'acide sulfurique et l'alcool cédait à ce dernier du vert de bile. 100 parties de méconium sec renfermaient :

Cholestérine.	16,0
Matières extractives et résine de bile. . . .	14,0
Caséine.	34,0
Picromel.	6,0
Vert de bile.	4,0
Mucus, cellules, peut-être albumine. . . .	26,0

Excréments d'un enfant de six jours. — M. *Simon* (2) a aussi analysé les excréments d'un enfant de six jours. C'était une bouillie jaune, répandant une forte odeur de lait caillé, et présentant une abondance de caséine coagulée et des globules de graisse ; en vertu de ces derniers elle se fondit par la dessiccation, et se réduisit en une masse analogue à la graisse. L'éther en retirait une graisse plus solide que du beurre. M. *Simon* suppose qu'elle ne renferme pas de cholestérine, parce qu'elle se saponifie sans séparer de cholestérine ; mais c'est ce qui arrive aussi avec de la graisse de bile qui renferme de la cholestérine. La graissse incolore que l'éther en retirait, montait à 52 %. L'alcool dissolvait un mélange de biliverdine, de graisse et de résine de bile, le tout formant 16 %, et laissait un résidu de 18 p. 100 composé de caséine coagulée, de mucus, etc., etc. On a tenu compte des 14 % qui manquent comme étant de l'eau.

Cristallin de l'œil. — M. *Simon* (3) a examiné le cristallin de l'œil de cheval et de bœuf. On sait que la dissolution aqueuse des éléments du cristallin se coagule par la chaleur comme la globuline des corpuscules du sang, ce qui avait conduit à supposer que le cristallin renferme de la globuline entièrement exempte d'hématine.

(1) Archiv. der Pharm. XXII, 39.
(2) Ibid., 40.
(3) Handb. der med. Chemie, I, 76.

M. *Simon* a montré qu'il existe en effet une semblable analogie dans la composition de ces corps. Lorsqu'on broie le cristallin avec de l'eau qu'on filtre pour séparer le tissu cellulaire, qu'on évapore la dissolution filtrée à siccité, et qu'on traite le résidu d'abord avec de l'éther pour extraire la graisse, puis par de l'alcool bouillant de 0,845 à 0,855 pour extraire les matières extractives et les sels, et enfin qu'on le traite par de l'alcool étendu de 0,925 à 0,915 D, tant que la dissolution bouillante décantée se trouble par le refroidissement, une grande partie de la substance se dissout et il en reste une autre portion qui ne se dissout pas. La partie dissoute partage certaines propriétés avec la caséine du lait, quoiqu'elle en diffère d'un autre côté par la propriété de se coaguler par l'ébullition. M. *Simon* envisage comme étant de l'albumine ce qui ne se dissout pas dans l'esprit de vin bouillant. En étendant la dissolution alcoolique avec de l'eau, le précipité qui s'était déposé par le refroidissement se redissout, et en éloignant l'alcool par une douce chaleur on peut en obtenir une dissolution dans l'eau. Celle-ci ne supporte pas d'être évaporée à siccité sans qu'une grande partie ne perde sa propriété de se dissoudre de nouveau. La question qui se présente ici est de savoir si l'on doit envisager la partie non dissoute après la première dessiccation comme étant de l'albumine ou du cristallin qui a passé à l'état insoluble ou coagulé. Voici les résultats numériques de ses analyses du cristallin :

	De bœuf.	De cheval.
Matière extractive, sel marin et autres sels.	0,495	0,426
Graisse.	9,045	0,142
Albumine.	25,290	25,551
Cristallin.	10,480	14,200
Eau.	65,762	60,000

Obs. — Dans le Rapport précédent, p. 551, j'ai dit que M. *Rees* s'était cru fondé à déclarer que mes données sur le fluorure calcique renfermé dans les os étaient inexactes.

M. *Erdmann* (1) a examiné des os dans le but de découvrir du fluorure calcique, et il en a trouvé effectivement.

M. *Rees* (2) a communiqué des analyses de quelques os de l'ostéomalaïce ; il a trouvé :

	Sous-phosphate calcique.	Matières animales.
Dans une vertèbre. . .	26,15	57,42
Dans une côte. . . .	30,00	70,00
Dans un péroné. . .	32;52	67,50

Il n'a pas indiqué ce qui manque pour faire les 100 parties. Dans ses

(1) Journ. für pr. Chemie, XIX, 446.
(2) Journ. de Ch. med., VI, 70.

analyses des os, M. *Rees* commet en général la faute de ne pas sécher complétement la matière animale qu'il pèse. Il a trouvé du reste que la terre des os malades renferme notablement moins de phosphate calcique que les os sains.

CHONDRINE. — M. *Vogel* j. (1) a fait quelques expériences sur les réactions que présente la chondrine avec les acides, et a trouvé que tous les acides précipitent une dissolution de chondrine, et que la plupart de ces précipités se redissolvent dans le plus petit excès d'acide. En général il suffit de plonger une baguette de verre dans un acide étendu et d'agiter une dissolution de chondrine avec cette baguette pour obtenir un précipité qu'une seule goutte d'acide fait le plus souvent disparaître. Il y a cependant quelques acides qui produisent des précipités qu'un excès d'acide ne dissout pas. L'acide phosphorique (c) redissout le précipité, mais l'acide phosphorique (a) et l'acide phosphorique (b) ne le redissolvent pas ainsi que l'acide arsénique et l'acide sulfureux. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de chondrine, cette dernière est entièrement précipitée, et ne se redissout pas dans un excès d'acide carbonique; mais si l'on filtre, l'acide carbonique s'échappe, et la chondrine se redissout. Les acides oxalique, acétique, tartrique, urique, citrique, succinique et mellitique ne redissolvent pas non plus les précipités qu'ils produisent. Les acides ne produisent pas de précipités dans la gélatine des os.

MATIÈRES ANIMALES EXTRACTIFORMES. — M. *Simon* (2) a fait un grand nombre d'expériences sur les matières extractiformes de la chair, du sang, du lait, de l'urine, etc., dans le but de pouvoir les distinguer les unes des autres. Cette recherche est aussi difficile qu'elle est importante. Les résultats auxquels il est arrivé jusqu'ici ne sont pas aussi décisifs qu'on pourrait le désirer. Il se propose de poursuivre ce travail. Je renvoie pour plus de détail à son ouvrage.

LAINE. — M. *Chevreul* (3) a examiné la laine de mérinos brute, et a trouvé qu'après avoir été séchée à 100° elle renferme :

Matière terreuse qui se dépose dans l'eau avec laquelle on la lave	26,06
Suint de laine, soluble dans l'eau froide	32,74
Espèces de graisses particulières	8,57
Matières terreuses fixées par la graisse	1,40
Laine proprement dite	31,23

Après avoir traité la laine par l'eau distillée, de manière à lui avoir enlevé tout ce qui est soluble dans ce véhicule, il reste la graisse, qu'on

(1) Journ. für pr. Chemie, XXI, 426.
(2) Handb. der med. Chemie. I, 125.
(3) Journ. de Pharm., XXVI, 123.

extrait par l'alcool bouillant. Cette graisse est d'une nature particulière : elle se compose d'une stéaréine et d'une élaïne que M. *Chevreul* désigne par *stéarérine* et *élaérine* (de ἔριον, laine). Elle n'est pas saponifiable ; mais quand on la traite par des liqueurs alcalines, elle se sépare de la laine et forme une émulsion avec l'alcali La stéaréine fond à + 60°; l'élaérine, au contraire, fond à + 15°. 100 parties d'alcool de 0,805 D, à + 15°, dissolvent 1 partie de stéarérine et 7 parties d'élaérine, propriété qu'on met à profit pour les séparer. Elles ne renferment ni phosphore ni soufre.

M. *Chevreul* suppose que la laine se compose du poil laineux proprement dit et d'une autre substance qui renferme comme élément du soufre, qu'on peut enlever à la longue par des macérations dans un lait de chaux faible. Après 28 macérations de 48 heures chacune dans un lait de chaux faible, et en lavant la laine avec de l'acide chlorhydrique entre chaque opération, il obtint une laine exempte de soufre, mais dont la cohérence était considérablement diminuée. Il est vraisemblable néanmoins que le soufre est un des éléments de la laine tout comme de l'albumine, qui passe à l'état de protéine quand on en extrait le soufre : ceci s'applique également aux cheveux, aux ongles, à la corne et à l'épiderme, qui se composent tous de la même matière animale. Nos doutes sur ce sujet seront éclaircis quand on aura fait l'analyse élémentaire de la laine avant et après l'extraction du soufre.

Smegma preputii. — M. *Stickel* (1) a communiqué une recherche anatomique, chimique et physiologique sur le suint cutané caséiforme qui se rassemble entre le gland et le prépuce. Il résulte de cette très-pauvre recherche que la graisse que l'éther extrait du smegma n'est pas saponifiable, propriété qu'elle partage avec la graisse de la laine, et qu'une partie de cette matière animale est soluble dans l'alcool étendu et chaud, et a quelque analogie avec la caséine. Il a trouvé, du reste, que le smegma était composé d'une gomme animale (dont il paraît connaître plusieurs espèces) et de fibrine. Dans les cendres du smegma, il trouva du *lactate ammonique*, ce qui ne laisse pas que d'être assez singulier, du phosphate calcique avec trace de sel marin, et du sulfate sodique.

Urine. — M. *Lecanu* (2) a récusé différentes données que nous possédions sur l'état de l'urée dans l'urine. M. *Persoz* avait prétendu que cette substance ne se formait que pendant l'évaporation sous l'influence de la chaleur, et citait comme preuve que lorsqu'on concentre de l'urine par la congélation l'acide nitrique n'y produisait pas de précipité de nitrate d'urée. M. *Lecanu*, en examinant ce fait, l'a trouvé sans fonde-

(1) Archiv. der Pharm., XXI, 203.
(2) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIV, 90.

ment, car l'urine fraîche produit un précipité de nitrate d'urée sans avoir subi préalablement la moindre évaporation, pourvu qu'on la mélange avec la moitié de son volume d'acide nitrique.

M. *Morin* avait avancé que l'urine renfermait une substance particulière qu'il avait désignée par chlorhydrate d'urile (Rapport de 1837, page 343. Éd. S.), et qui donnait naissance à l'urée pendant l'opération. M. *Lecanu* a répété les expériences de M. *Morin*, et a montré que son chlorhydrate d'urile n'était autre chose qu'un mélange d'urée et de sel ammoniac.

Enfin, il a aussi mis à l'épreuve les données de MM. *Cap* et *Henry* mentionnées dans le Rapport précédent, et d'après lesquelles l'urine renferme du lactate d'urée qu'on peut retirer sous forme cristallisée en traitant la liqueur sirupeuse claire, après l'évaporation de l'urine, par de l'alcool anhydre. M. *Lecanu* n'a point obtenu de cristaux de ce sel par ce procédé; mais il a trouvé que la masse cristalline qui se sépare n'est composée que de sels inorganiques après avoir été suffisamment lavée avec de l'alcool anhydre. Il n'a même point pu extraire de lactate d'urée en traitant l'urine, évaporée suffisamment, par un mélange d'alcool et d'éther, et prétend que l'acide lactique et l'urée ne se trouvent pas dans l'urée à l'état combiné.

Cependant, quoiqu'il n'ait pas pu réussir à obtenir cette combinaison sous forme cristalline, il n'est pas exact d'en tirer la conséquence que l'acide lactique et l'urée s'y trouvent l'un et l'autre à l'état isolé; car on sait que l'urée se combine avec les acides en général.

M. *Simon* (1) a fait une recherche sur la quantité d'urée renfermée dans l'urine dans différentes circonstances pathologiques. Voici comment il procède à cette détermination : Il évapore 10 grammes d'urine au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et arrose la masse avec 15 grammes d'alcool anhydre, filtre la dissolution et lave le précipité sur le filtre avec de l'alcool anhydre. Il évapore la dissolution alcoolique jusqu'à consistance d'un sirop; il ajoute quelques gouttes d'eau de manière qu'elle se dissolve complétement, et place le vase dans de l'eau mélangée de glace, en y ajoutant une quantité d'acide nitrique telle qu'il n'y ait que quelques gouttes de liquide au-dessus du nitrate d'urée, après que celui-ci s'est déposé. On recueille les cristaux sur un filtre taré, on les exprime entre des doubles de papier joseph, on les sèche à 40°, on les pèse, et on calcule la quantité d'urée qu'ils contiennent. M. *Simon* tare son filtre en prenant un filtre exactement de la même grandeur qu'un autre filtre posé. Ceci est répréhensible; car deux filtres de même grandeur n'ont jamais le même poids, même s'ils sont faits avec du papier à la mécanique. Il vaut mieux peser le filtre préalablement à 40°, et

(1) Archiv. der Pharm., XXII, 35.

s'en servir ensuite. Le minimum d'urée que M. *Simon* ait obtenu est 1 pour 100, et le maximum 4,75 pour 100. Il trouva dans l'urine d'un cheval morveux 9,5 pour 100 d'urée; mais l'urine d'un autre cheval attaqué de la même maladie n'en contint que 4,6 pour 100.

MM. *Cap* et *Henry* (1) ont reconnu la présence de l'urée dans la croûte blanche des excréments de dindons, qui se compose des éléments de l'urine.

M. *Chevallier* (2) a trouvé dans l'urine d'un individu souffrant de la gravelle, et dont l'urètre était élargi et bouché, une matière animale en suspension et qui se déposa par le repos sous forme d'une masse glutineuse; elle répandait une forte odeur de liqueur séminale, et se dissolvait dans les alcalis. M. *O. Henry* a aussi trouvé précédemment une matière semblable dans l'urine. En traitant l'urine filtrée par l'ammoniaque, elle précipita du sous-phosphate calcique et un savon à base de chaux.

Découvrir du sang dans l'urine. — Lorsque l'urine est mélangée avec du sang, on peut ordinairement le reconnaître à la simple vue et sans essais préalables; car sa couleur est plus rouge et les corpuscules du sang se déposent par le repos. Mais dans des cas où la quantité de sang est moins considérable, il peut cependant être important de s'assurer s'il s'en trouve ou non; sa couleur est alors en général très-foncée, mais sans être rouge. M. *Lecanu* (3) propose la méthode suivante dans ce cas-là : On porte l'urine à l'ébullition pour coaguler les éléments du sang, qu'on recueille sur un filtre où on les lave, puis on les exprime et on les fait bouillir avec de l'alcool auquel on ajoute une goutte d'acide sulfurique qui dissout l'hématine, qu'on peut ensuite séparer de l'alcool par les voies ordinaires et qui est reconnaissable après la calcination par les cendres rouges qu'elle laisse. L'hématine qui se sépare dans cette circonstance, nage sur la liqueur sous forme d'une masse résineuse noire qui se dissout avec une couleur rouge dans l'éther acétique et dans l'alcool ammoniacalisé.

Sucre de diabète. — En général ce n'est pas une chose facile de retirer le sucre de l'urine de diabète à l'état de pureté parfaite. Voici la méthode que propose M. *Simon* (4) : On mêle l'urine évaporée en consistance de sirop épais avec 4 ou 6 fois son poids d'alcool anhydre qui précipite la plus grande partie du sucre, qu'on lave avec une nouvelle quantité d'alcool. On le redissout ensuite dans un peu d'eau, ou l'on précipite par l'alcool, le mucus et les sels de chaux, etc., etc. On filtre la dissolution, on l'évapore à siccité et l'on dissout le sucre dans de

(1) Journ. de Pharm., xxvi, 202.
(2) Journ. de Ch. méd., vi, 187.
(3) Journ. de Pharm., xxvi, 405.
(4) Simon's Handb. der med. Chem., i, 521.

l'alcool concentré et bouillant, dans lequel il se dépose par une évaporation lente en croûte cristalline incolore composée de petits cristaux groupés en verrues.

LAIT. — M. *Herberger* (1) a communiqué un travail sur la composition et quelques modifications du lait. Je renvoie pour les détails à son mémoire. La différence de propriétés chimiques que M. *Simon* (Rapport de 1839, p. 683) prétend avoir trouvée entre le sucre de lait de femme et de lait de vache, quoiqu'ils possèdent tous deux la même forme cristalline, n'a point été observée par M. *Herberger*. Il résulte des expériences de ce dernier, qu'ils possèdent la même saveur, la même solubilité, et qu'ils produisent exactement la même quantité d'acide saccharique.

M. *Simon* a examiné le lait de la même ânesse 15 jours avant de mettre bas et 8 jours après la naissance du petit. Voici le résultat de son analyse:

	Avant.	Après.
Caséine.	2,895	2,500
Beurre.	0,798	0,850
Extraits et sels.	1,841	
Sucre de lait.		2,860
Albumine.	18,954	12,500
Eau.	75,700	81,400

HÉLICINE. — M. *Figuier* (2) a examiné l'hélix pomatia et a remarqué qu'on peut en extraire au moyen de l'alcool une matière médicinale active, qu'il a appelée *hélicine*. Il ajoute, cependant, que c'est un corps graisseux composé d'un mélange. Il n'y a pas trouvé d'acide urique. M. *Mylius* (3), au contraire, a montré plus tard que l'acide urique se trouve sur le contour de l'animal immédiatement sous la coquille, et qu'on peut l'en séparer en l'agitant avec de l'eau. Il gagne peu à peu le fond de la liqueur mucilagineuse.

PRODUITS MORBIDES. PUS. — M. *Simon* (4) a analysé deux espèces de pus : l'un s'était formé dans la vessie urinaire d'une femme, A; et l'autre, B, dans une glande lymphatique suppurante d'un cheval :

	A.	B.
Graisse renfermant de la cholestérine.	5,2	1,08
Albumine et sous-phosphate calcique.	40,2	17,64
Pyine, globuline, matière extractive.	17,0	
Hématine, urée, extrait alcoolique.	10,6	
Extrait dans l'esprit de vin aqueux, sel marin, etc. .	1,5	2,94
Extrait aqueux.	13,8	1,26
Eau.	911,9	976,00

(1) Archiv. der Pharm., XXI, 36 et 188.
(2) Journ. de Ch. méd., VI, 113.
(3) Journ. für pr. Chemie, XX, 509.
(4) Dans son Tableau sur les liquides animaux.

Il a analysé, en outre, un mucus du nez d'une nature analogue au pus, A, une substance visqueuse analogue d'un poumon, B, et des tubercules d'un poumon de cheval, C :

	A.	B.	C.
Graisse renfermant de la cholestérine.	6,0	5,10	13,927
Matière analogue à la globuline, et pyine.	13,2		11,400
Extrait dans l'esprit de vin aqueux, et sels.	12,0	11,09	15,200
Extrait alcoolique.		6,95	
Extrait aqueux.			3,800
Albumine.	84,0	34,80	
Matière insoluble.			144,400
Eau.	880,0	941,75	812,730

MM. *Mandl* (1), *Letellier* (2) et *Gulliver* (3), ont communiqué des recherches microscopiques sur des globules de pus et de mucus, suivies de conséquences plus ou moins problématiques, pour lesquelles je renvoie aux mémoires originaux.

M. *Simon* (4) a aussi analysé une liqueur d'hydropisie, retirée par une incision faite dans une personne attaquée du morbus Brightii; elle se composait de :

Graisse renfermant de la cholestérine.	0,5
Albumine.	7,0
Urée et extrait alcoolique.	2,0
Extrait d'alcool aqueux et beaucoup de sels.	10,0
Extrait aqueux et sels calciques.	4,0
Eau.	976,0

L'analyse d'une liqueur qui s'était rassemblée dans les vésicules près du pemphygus, a fourni :

Graisse renfermant de la cholestérine.	2,6
Albumine.	48,6
Matières extractives et sels.	6,5
Matière analogue à la pyine.	1,9
Eau.	920,0

RANULA.— M. *C. Gmelin* (5) a analysé la liqueur d'une ranula. Elle renfermait 5,4 pour 100 de substances solides, et 94,6 d'eau. Les premières se composaient d'albumine avec les sels ordinaires qui accompagnent le sang et de matières extractives qui renfermaient un peu de pyine.

CALCUL BILIAIRE. — M. *Taylor* (6) a examiné un calcul biliaire qui

(1) Journ. de Ch. méd., VI, 481.
(2) L'Institut, 1840, p. 379.
(3) Pharm. centr. Blatt., 1840, p. 95.
(4) Son Tableau.
(5) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIV, 95.
(6) L. and E. Phil. Mag., XVII, 8.

appartient aux collections de Surgeon'scollege à Londres, et dont l'origine est inconnue. Outre les éléments ordinaires des calculs biliaires, tels que la matière colorante de la bile, une petite quantité de bile sèche et du mucus, il renfermait principalement 82 pour 100 de stéarate calcique mêlé avec un peu de margarate et d'oléate calcique. L'alcool bouillant n'en dissolvait qu'une très-faible quantité qu'il déposait presque entièrement par le refroidissement. Il était même très-peu soluble dans la potasse; mais après en avoir extrait la chaux par l'acide chlorhydrique, les acides gras se dissolvaient facilement dans l'alcool bouillant et dans la potasse. L'acide stéarique était l'élément principal, ce qui donne tout lieu de conclure que ce calcul avait appartenu à un bœuf.

CALCUL DE LA PROSTATE. — M. *E. Barruel* (1) a examiné une concrétion trouvée dans la prostate qui renfermait 80 pour 100 de phosphate et carbonate calciques, et 20 pour 100 de matière animale ressemblant parfaitement à de l'albumine coagulée. M. *Laugier*, qui avait fait une analyse d'un calcul analogue, avait été porté à croire, d'après la réaction de l'acide nitrique, que cette matière animale est le xanthie oxyde de M. *Marcet*. M. *Barruel*, ayant en vue la supposition de M. *Laugier*, a montré que ces réactions avec l'acide nitrique sont communes à toutes les substances animales solides et au plus haut point à l'albumine.

REIN DE CHEVAL OSSIFIÉ. — M. *Lassaigne* (2) a examiné un rein de cheval ossifié; après en avoir extrait la partie osseuse avec de l'acide chlorhydrique, restait le rein dans sa forme inaltérée. La partie osseuse était composée de 77,8 pour 100 de phosphate calcique et 22,2 pour 100 de carbonate calcique.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSE DE MATIÈRES ANIMALES. SUCRE DE GÉLATINE. — Dans le Rapport 1839 (pag. 691. Éd. S.), j'ai rendu compte des recherches sur le sucre de gélatine de M. *Mulder* et de M. *Boussingault*, dont les résultats de ce dernier avaient été communiqués d'avance et sommairement à l'Académie des sciences de Paris. Les expériences de M. *Boussingault* sont actuellement publiées (3) dans leur ensemble. Les formules précédentes ont été changées, et se trouvent maintenant d'accord avec celles de M. *Muldet*, qui étaient connues deux ans auparavant, mais qu'il paraît ignorer; car il ne fait aucune mention du travail de ce dernier : cependant ceux qui suivent les progrès de la science ne s'y trompent pas.

Les différences entre M. *Boussingault* et M. *Mulder* consistent en ce que M. *Boussingault* double le nombre des atomes simples dans l'a-

(1) Journ. de Chimie méd., VI, 12.
(2) Ibid.. 233.
(3) L'Institut, 1840, p. 413, et Ann. de Ch. et de Phys., 3e série, I, p. 257.

tome de sucre de gélatine, et que ses combinaisons de sucre de gélatine avec les bases renferment 1 atome d'eau de plus que celles de M. *Mulder*. La formule de ce dernier est $2H^2O + C^8H^{14}N^4O^5$, dans laquelle les 2 atomes d'eau peuvent être remplacés par 2 at. de base. La formule de M. *Boussingault* est $3H^2O + C^{16}H^{30}N^8O^{11}$, dans laquelle les 3 at. d'eau peuvent être remplacés par 4 at. de base; de sorte que les formules des combinaisons du sucre de gélatine avec les oxydes plombique, argentique et cuivrique sont $4RO + C^{16}H^{30}N^8O^{11}$. La combinaison plombique lui a pourtant fourni la même quantité d'oxyde plombique qu'à M. *Mulder*, et qui s'accorde mieux avec la formule de M. *Mulder* qu'avec celle de M. *Boussingault*.

L'acide nitro-saccharique se compose, d'après l'analyse de M. *Mulder*, de 1 atome de sucre de gélatine, 2 atomes d'acide nitrique et 4 atomes d'eau $= C^8H^{14}N^4O^5 + 2N^2O^5 + 4H^2O$. L'acide nitro-saccharique séché dans le vide à la température ordinaire se compose, d'après l'analyse de M. *Boussingault*, de $C^{16}H^{48}N^{16}O^{40} = C^{16}H^{30}N^8O^{11} + 4N^2O^5 + 9H^2O$. Séché à 110° dans un courant d'air où il commençait à tirer vers le brun, il renfermait $C^{16}H^{42}N^{16}O^{37} = C^{16}H^{30}N^8O^{11} + 4N^2O^5 + 6H^2O$; il avait donc perdu 3 atomes d'eau. En réunissant la formule de M. *Mulder* sous forme de formule empirique, et doublant le nombre des atomes élémentaires, elle devient $C^{16}H^{44}N^{16}O^{38}$, ce qui suppose 1 atome d'eau de plus que ne renferme l'acide de M. *Boussingault* séché fortement à une température où il commençait à brunir. Si l'on compare la simplicité de la formule de M. *Mulder* avec la manière embrouillée dont se sert M. *Boussingault* pour exprimer l'atome de cet acide copulé pour lequel il lui faut 4 atomes d'acide nitrique et 9 à 6 atomes d'eau, on envisagera, sans aucun doute, l'exposition de M. *Mulder* comme la plus exacte.

Quant à la capacité de saturation de cet acide, les données de ces chimistes diffèrent en ce que celle que M. *Mulder* a trouvée est 1/2 fois plus considérable que celle de M. *Boussingault*. D'après ce dernier, la capacité de saturation est égale à celle de l'acide nitrique y contenu, résultat qui est confirmé par les analyses des sels potassique, argentique et cuivrique, dont le dernier néanmoins est basique, de sorte que chaque atome d'acide nitrique est combiné avec 2 atomes d'oxyde cuivrique. La probabilité est cette fois pour la détermination de M. *Boussingault* parce qu'elle est d'accord avec les phénomènes ordinaires des acides copulés. M. *Mulder* (1) a examiné la combinaison barytique, mais d'une manière qui pouvait très-facilement conduire ou à une combinaison réellement basique, ou à un excès de baryte fortuit, mais assez considérable (comp. Rapp., 1839, pag. 694. Éd. S.). Ses expériences parais-

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 334.

saient indiquer que l'acide nitrique et le sucre de gélatine se combinent avec des atomes de base correspondants.

M. *Boussingault* a décrit le *sel potassique*, qui cristallise facilement, qui fond et détone ; le *sel cuivrique*, qui est basique et qui cristallise en cristaux d'un beau bleu, qui se décompose à une douce chaleur et qui détone à 160°, et le *sel argentique* qui cristallise en aiguilles incolores, qui se décompose rapidement sous l'influence de la lumière et qui se détruit sans détoner quand on le chauffe. En se fondant sur les formules de M. *Boussingault* pour calculer les analyses de ces sels on trouve que le sel potassique et le sel argentique sont anhydres et que le sel cuivrique renferme 7 atomes d'eau. En se fondant sur les formules de M. *Mulder* on trouve que les deux premiers renferment 3 atomes d'eau sur 2 atomes de sel et que le dernier renferme 5 atomes d'eau pour chaque atome de sel. M. *Boussingault* a séché ses sels à la température ordinaire, dans le vide au-dessus d'acide sulfurique.

MÉTAMORPHOSE DE L'ACIDE URIQUE. — M. *Grégory* (1) a communiqué quelques expériences sur la métamorphose de l'acide urique par des corps oxydants.

La méthode la plus sûre de préparer l'alloxane, selon lui, consiste à dissoudre de petites portions d'acide urique à la fois dans de l'acide nitrique incolore de 1,5 à 1,55, de sorte que la décomposition s'opère d'une manière uniforme, jusqu'à ce qu'il commence à se former des cristaux d'alloxane. La liqueur s'échauffe pendant l'opération ; pour la refroidir, on l'entoure de glace, ce qui la réduit en une bouillie de cristaux qu'on recueille dans un entonnoir dont on a bouché le tube par de l'asbeste. Quand l'acide s'est écoulé on lave les cristaux avec un peu d'eau jusqu'à ce que la liqueur qui s'en écoule atteigne le volume de l'acide en commençant. On recommence alors à ajouter de l'acide nitrique, on continue comme il vient d'être dit, et l'on peut répéter cette opération quatre à cinq fois, en obtenant chaque fois des cristaux d'alloxane. On dissout ces cristaux dans l'entonnoir avec de l'eau, et la dissolution donne par l'évaporation des cristaux d'alloxane anhydre jusqu'à la dernière goutte ; on obtient ainsi 53 à 60 % d'alloxane du poids d'acide urique employé. L'évaporation doit s'opérer à une chaleur très-modérée ; car la dissolution renferme un peu d'acide nitrique, qui donne très-facilement naissance à de l'alloxantine. En faisant bouillir l'eau-mère acide avec une plus grande proportion d'acide nitrique, on obtient une abondance d'acide parabanique ou aussi de l'oxalurate ammonique.

Quand on traite l'acide urique par l'hypermanganate potassique il se produit un sel potassique d'un nouvel acide organique, et l'acide hypermanganique est réduit à un degré d'oxydation inférieur.

(1) Ann. der Ch. und Pharm., XXXIII, 334.

Lorsqu'on verse une dissolution chaude de ce sel dans de l'acide urique en suspension dans l'eau, il y a une forte effervescence, et l'on obtient une dissolution jaune qui renferme un sel manganeux dissous. Quand on ajoute une nouvelle quantité d'hypermanganate potassique, le sel manganeux formé est détruit, il se précipite de l'hydrate manganique, et la dissolution devient incolore, et produit par l'évaporation des cristaux de ce nouveau sel potassique, M. *Grégory* n'a pas étudié la réaction que produit un excès d'acide urique, c'est-à-dire la formation de l'acide qui est combiné avec de l'oxyde manganeux dans la dissolution jaune; mais il a trouvé que lorsqu'on fait réagir des parties égales, ce qui correspond à peu près à des équivalents égaux, c'est-à-dire que lorsqu'on dissout une partie d'hypermanganate potassique dans de l'eau bouillante, qu'on étend la dissolution avec de l'eau froide de manière à lui donner une température de 43° à 44°, et qu'on ajoute une partie d'acide urique bien pulvérisé et délayé dans de l'eau, en agitant continuellement, la décomposition s'opère sans dégagement de gaz, la liqueur renferme le sel en question, et il se précipite de l'oxyde manganique en masses noires et diaphanes. Il paraît qu'il ne se forme dans cette réaction que ce nouvel acide organique.

M. *Grégory* ajoute relativement à ce sel potassique qu'il se dépose par le refroidissement d'une dissolution très-concentrée, en très-petits prismes entre-croisés, opaques, et d'une blancheur éclatante. Soumis à la distillation sèche, il produit du cyanure ammonique et de l'ammoniaque, et laisse un résidu qui renferme principalement du cyanure potassique. La dissolution dans l'eau précipite les dissolutions de chlorure barytique, de chlorure calcique, de nitrate argentique, et d'acétate plombique. Le sel barytique est peu soluble dans l'eau, le sel calcique est insoluble, le sel argentique jaunit par l'ébullition, mais sans se réduire, et le sel plombique est inaltérable par l'ébullition.

On peut isoler cet acide en décomposant le sel plombique par l'hydrogène sulfuré. Il se présente après l'évaporation de la dissolution en longs cristaux prismatiques et transparents qui ont une saveur acide, et qui se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool. Ils produisent avec l'ammoniaque un sel très-soluble et cristallisable. Cet acide ainsi que ses sels sont très-stables, et ne rougissent pas à l'air comme la plupart des autres produits de métamorphose de l'acide urique.

MÉTAMORPHOSE DE L'ÉTHAL PAR LA CHAUX POTASSÉE. — MM. *Dumas* et *Stass* (1) ont examiné la modification que l'éthal éprouve par une fusion prolongée et à une douce chaleur avec de la chaux potassée. Il se transforme en un acide gras qui reste uni à la potasse, et gaz hydrogène pur qui se dégage.

L'analyse élémentaire de l'acide hydraté a fourni :

(1) Ann. de Ch. et de Phys., LXXIII, 124.

		Trouvé.		Atomes.	Calculé.
Carbone. . . .	74,97	75,2	75,07	32	75,34
Hydrogène. . .	12,40	12,7		64	12,35
Oxygène. . . .	12,63	12,1		4	12,31

M. *Dumas* l'a envisagé comme un acide gras particulier, et l'a appelé *acide éthalique*. Si l'on compare les résultats de l'analyse avec les analyses de l'acide margarique, page 126, on trouve que cet acide n'est autre chose que de l'acide margarique, et qu'il n'en diffère qu'en ce que M. *Dumas* admet dans le calcul 1 équivalent d'hydrogène de moins. La description que M. *Dumas* donne de ses propriétés chimiques et de ses sels, s'accorde aussi parfaitement avec l'acide margarique. La seule différence qu'on observe se trouve dans le point de fusion, qui est +55° au lieu de 60° et peut facilement être due à un mélange étranger. L'analyse du sel potassique ne justifie pas non plus la quantité d'hydrogène calculée trop faible; car le sel produisit 10,9 p. 100 d'hydrogène, et le calcul d'après la formule de M. *Dumas* ne donne que 10,4. Mais observons à cette occasion que M. *Dumas* ne connaissait probablement pas les analyses exactes des acides gras dont il a été question dans ce qui précède.

FIN.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOÏDES, LEURS COMBINAISONS ENTRE EUX.

MÉTAUX; LEURS COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOÏDES.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS.

SELS EN GÉNÉRAL.

SELS A BASE ALCALINE.

SELS TERREUX.

SELS MÉTALLIQUES.

ANALYSES CHIMIQUES.

INSTRUMENTS ET APPAREILS.

CHIMIE ORGANIQUE.

ACIDES VÉGÉTAUX.

PYROPHORES.

BASES VÉGÉTALES.

SUBSTANCES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES.

HUILES GRASSES.

HUILES VOLATILES.

RÉSINES.

PRINCIPES COLORANTS.

MATIÈRES PROPRES A DIFFÉRENTS VÉGÉTAUX.

PRODUITS DE LA FERMENTATION.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

CHIMIE ANIMALE.

PRODUITS DE MÉTAMORPHOSE DE MATIÈRES ANIMALES.

